

# PHOSPHORCHALKOGENID- MOLEKÜLVERBINDUNGEN



Dissertation zur Erlangung des Doktorgrades der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)  
der Naturwissenschaftlichen Fakultät IV – Chemie und Pharmazie  
der Universität Regensburg

vorgelegt von Diana Hoppe aus Dresden \_\_\_\_\_ Dezember 2007



Die vorliegende Arbeit entstand während meiner Tätigkeit als wissenschaftliche Mitarbeiterin am Institut für Anorganische Chemie der Universität Regensburg unter Anleitung von Herrn Prof. Dr. Arno Pfitzner. Die experimentellen Arbeiten wurden von Februar 2005 bis Oktober 2007 durchgeführt.

Einreichung des Promotionsgesuches am: 21.12.2007

Prüfungsausschuß:

Vorsitzender: Herr Prof. Dr. R. Winter

1. Gutachter: Herr Prof. Dr. A. Pfitzner

2. Gutachter: Herr Prof. Dr. N. Korber

Weiterer Prüfer: Herr Prof. Dr. B. Dick





## Eidesstattliche Erklärung

Ich erkläre hiermit an Eides statt, daß ich die vorliegende Arbeit ohne unzulässige Hilfe Dritter und ohne Benutzung anderer als der angegebenen Hilfsmittel angefertigt habe; die aus anderen Quellen direkt oder indirekt übernommenen Daten und Konzepte sind unter Angabe des Literaturzitats gekennzeichnet. Die Arbeit wurde bisher weder im In- noch im Ausland in gleicher oder ähnlicher Form einer anderen Prüfungsbehörde vorgelegt. Ich versichere an Eides statt, daß ich nach bestem Wissen die reine Wahrheit gesagt und nichts verschwiegen habe.

Regensburg, Dezember 2007



# VORWORT

Das Zustandekommen dieser Arbeit wäre ohne die ideelle, materielle und nicht zuletzt fachliche Unterstützung zahlreicher Menschen nicht möglich gewesen. Ihnen möchte ich hiermit danken.

Prof. Arno Pfitzner ermöglichte mir die Durchführung der experimentellen Arbeiten sowie der Anfertigung der Dissertation in seinem Arbeitskreis und ließ mir stets viel Freiraum.

Florian Truksa und Manuele Avola waren mir bei den Synthesen und Problemen verschiedenster Art behilflich. Franz Rau war auch in kritischen Momenten immer zur Stelle. Thomas Renner, Sabine Scheuermayer, Daniel Opalka, Thomas Rödl, Sabine Raith, Florian Pevny, Christine Thoms, Christian Grassl, Stefanie Stöckl, Martin Meier und Andreas Eder unterstützten mich ebenfalls bei den präparativen Arbeiten, sei es als studentische Hilfskräfte oder als Praktikanten. Christian Kuntz, Ulf Vogel, Ariane Adolf, Cornelia Dreher, Manfred Muschiol, Walter Meier, Michael Pronold und Patrick Schwarz versorgten mich mit diversen Reagenzien, trockenen Lösungsmitteln, Geräten und Tips. Karoline Brandl, Thomas Scheubeck, Katharina Wiesler, Christof Suchentrunk, Florian Kraus und Thomas Roßmeier liehen mir Schlenkgefäße, halfen beim Stickstoffholen und Einkristall-messen und hatten auch sonst immer offene Ohren für meine Fragen.

Manfred Zabel und Sabine Stempfhuber sowie Martina Andratschke gewährten mir Meßzeit am Einkristall- bzw. Pulverdiffraktometer und hatten immer ein paar aufmunternde Worte. Prof. Manfred Scheer und Michael Bräu, Prof. Thomas Fässler und Stephan Hoffmann von der TU München, Prof. Josef Breu und Melanie Stöcker von der Universität Bayreuth sowie Prof. Michael Ruck und Bernhard Wahl von der TU Dresden ermöglichten Einkristallmessungen an den Vierkreisdiffraktometern bzw. an den Bildplattendiffraktometern und betreuten diese Messungen.

Ulrich Schwarz, Katrin Meier und Marc Armbrüster gewährten Meßzeit am Ramangerät, führten Messungen durch bzw. standen mit Rat und Tat bei den Messungen zur Seite.

Thomas Burgemeister, Fritz Kastner, Annette Schramm und Georgine Stühler betreuten die Messungen der Lösungs-NMR-Spektren und beantworteten viele Fragen. Prof. Konstantin Karaghiosoff, Daria Tabatabai und der gesamte Arbeitskreis Karaghiosoff an der LMU München halfen mir weiter – mit der Durchführung von NMR-Messungen sowie interessanten Diskussionen und Gesprächen. Prof. Eike Brunner gewährte Meßzeit am NMR-Spektrometer, Christian Gröger kümmerte sich um die Durchführung der Festkörper-NMR-Messungen und war mir bei der Auswertung behilflich. Prof. H. Eckert und Long Zhang von der Universität Münster ermöglichten und betreuten weitere Festkörper-NMR-Messungen.

Prof. Martin Schütz ermöglichte eine Zusammenarbeit mit seinem Arbeitskreis, Dominik Schemmel betreute die Durchführung und Auswertung der quantenchemischen Rechnungen und war darüber hinaus für zahlreiche Fragen und Diskussionen offen. Weiterhin führten auch Richard Wehrich und Florian Kraus quantenchemische Rechnungen an verschiedenen hier vorgestellten Verbindungen durch.

Clemens Vierheilg führte Lumineszenzmessungen durch und sah den Kristallen beim Verglühen zu. Prof. em. Roger Blachnik, Heike Nowotnick, Peter Lönnecke und Alexander Hepp gaben Hinweise zur Präparation.

Besonders möchte ich an dieser Stelle aber meinem Arbeitskreis danken – für die freundliche Aufnahme, die schönen Stunden beim Kaffee- bzw. Teetrinken, beim Feiern, bei Tagungen, beim Fußballspielen, im Alltag. Ebenso geht ein herzlicher Dank an die Mitarbeiter vom Arbeitskreis Korber für die nette Zusammenarbeit.

Weiterhin sei den aktiven Mitgliedern des JCF Regensburg, die sich rührend um den chemisch interessierten Nachwuchs und die Veranstaltung von Experimentalvorlesungen kümmern, für die spannenden Veranstaltungen gedankt.



# INHALT

<b>1 EINLEITUNG</b>	<b>1</b>
1.0 PROBLEMSTELLUNG	1
1.1 STRUKTURCHEMIE DES PHOSPHORS	2
1.2 PHOSPHORCHALKOGENIDE	2
1.3 KOORDINATIONSVERBINDUNGEN	5
<b>2 EXPERIMENTELLES &amp; THEORIE</b>	<b>8</b>
2.1 PRÄPARATION	9
2.1.1 VERWENDETE CHEMIKALIEN	9
2.1.2 PRÄPARATION DER EDUKTE	10
Phosphorchalkogenide	10
Phosphorchalkogenohalogenide	17
Metallbromide	18
2.1.3 DARSTELLUNG DER ADDUKTE UND WEITERER QUATERNÄRER VERBINDUNGEN	18
Darstellung der Käfigaddukte	20
Darstellung weiterer quaternärer Verbindungen	23
Triphenylphosphanaddukte	24
2.2 CHARAKTERISIERUNG	26
2.2.1 RÖNTGENOGRAPHIE	26
Pulverdiffraktometrie	26
Einkristallstrukturanalyse	26
2.2.2 NMR-SPEKTROSKOPIE	29
2.2.3 SCHWINGUNGSSPEKTROSKOPIE	30
2.2.4 THERMISCHE ANALYSE	31
2.3 <i>ab initio</i> RECHNUNGEN	32
	34

### 3 ADDUKTE

Allgemeine Anmerkungen	34
Anmerkungen zur Spektroskopie an den Addukten	35
3.1 (TaCl <sub>5</sub> )( $\alpha$ -P <sub>4</sub> S <sub>4</sub> )	37
3.1.1 ERGEBNISSE DER EINKRISTALLSTRUKTURANALYSE	37
3.1.2 RAMANSPEKTROSKOPIE	39
3.2 $\beta$ -P <sub>4</sub> Ch <sub>4</sub> -ADDUKTE	41
3.2 a (MCl <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> ( $\beta$ -P <sub>4</sub> Ch <sub>4</sub> )	41
3.2.1 a ERGEBNISSE DER EINKRISTALLSTRUKTURANALYSE	41
3.2.2 a RAMANSPEKTROSKOPIE	45
3.2.3 a NMR-SPEKTROSKOPIE	47
3.2 b (MBr <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> ( $\beta$ -P <sub>4</sub> S <sub>4</sub> )·xCS <sub>2</sub>	51
3.2.1 b ERGEBNISSE DER EINKRISTALLSTRUKTURANALYSE	51
3.2.2 b RAMANSPEKTROSKOPIE	53
3.3 (TaCl <sub>5</sub> )( $\alpha$ -P <sub>4</sub> S <sub>5</sub> )	54
3.3.1 ERGEBNISSE DER EINKRISTALLSTRUKTURANALYSE	54
3.3.2 RAMANSPEKTROSKOPIE	56
3.3.3 NMR-SPEKTROSKOPIE	58
3.4 (MCl <sub>5</sub> )( $\beta$ -P <sub>4</sub> S <sub>5</sub> )	62
3.4.1 ERGEBNISSE DER EINKRISTALLSTRUKTURANALYSEN	62
3.4.2 RAMANSPEKTROSKOPIE	64
3.4.3 NMR-SPEKTROSKOPIE	66
3.5 (TaCl <sub>5</sub> )( $\beta$ -P <sub>4</sub> S <sub>6</sub> )	68
3.5.1 ERGEBNISSE DER EINKRISTALLSTRUKTURANALYSE	68
3.5.2 RAMANSPEKTROSKOPIE	70
3.6 (MCl <sub>5</sub> )(Ph <sub>3</sub> P) und (MCl <sub>5</sub> )(Ph <sub>3</sub> PS)	72
3.6 a (MCl <sub>5</sub> )(Ph <sub>3</sub> P)	72
3.6.1 a ERGEBNISSE DER EINKRISTALLSTRUKTURANALYSEN	72
3.6.2 a RAMANSPEKTROSKOPIE	75
3.6.3 a NMR-SPEKTROSKOPIE	76
3.6 b (MCl <sub>5</sub> )(Ph <sub>3</sub> PS)	77

3.6.1 b	ERGEBNISSE DER EINKRISTALLSTRUKTURANALYSEN	77
3.6.2 b	RAMANSPEKTROSKOPIE	80
3.6.3 b	NMR-SPEKTROSKOPIE	83
3.7	DISKUSSION	84
<b>4</b>	<b>CO-KRISTALLISATE (<math>M_2Cl_{10}</math>)(<math>P_4S_{10}</math>)<sub>2</sub></b>	<b>95</b>
4.1	ERGEBNISSE DER EINKRISTALLSTRUKTURANALYSEN	95
4.2	RAMANSPEKTROSKOPIE	102
4.3	DISKUSSION	104
<b>5</b>	<b>WEITERE QUARTERNÄRE VERBINDUNGEN</b>	<b>105</b>
5.1	[TaCl <sub>4</sub> ][PS <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ]	105
5.1.1	ERGEBNISSE DER EINKRISTALLSTRUKTURANALYSE	105
5.1.2	RAMANSPEKTROSKOPIE	108
5.2	[(TiCl <sub>2</sub> )(1,3-P <sub>2</sub> S <sub>8</sub> )] <sub>2</sub>	110
5.2.1	ERGEBNISSE DER EINKRISTALLSTRUKTURANALYSE	110
<b>6</b>	<b><math>\alpha</math>-P<sub>4</sub>Se<sub>3</sub>Br<sub>2</sub></b>	<b>114</b>
6.1	ÜBERBLICK PHOSPHORCHALKOGENOHALOGENIDE	114
6.2	TETRAPHOSPHORTRISELENODIBROMID $\alpha$ -P <sub>4</sub> Se <sub>3</sub> Br <sub>2</sub>	115
6.2.1	ERGEBNISSE DER EINKRISTALLSTRUKTURANALYSE	115
6.2.2	RAMANSPEKTROSKOPIE	118
<b>7</b>	<b>P<sub>4</sub>S<sub>9</sub></b>	<b>119</b>
7.1	BEKANNTE P <sub>4</sub> S <sub>9</sub> -MODIFIKATIONEN	119
7.2	EIGENE UNTERSUCHUNGEN ZU P <sub>4</sub> S <sub>9</sub>	120
7.2.1	ERGEBNISSE DER EINKRISTALLSTRUKTURANALYSE	120
7.2.2	RAMANSPEKTROSKOPIE	126
7.2.3	DISKUSSION	127
<b>8</b>	<b>ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK</b>	<b>128</b>
<b>9</b>	<b>LITERATURVERZEICHNIS</b>	<b>131</b>

<b>10 PROGRAMMVERZEICHNIS</b>	142
<b>11 ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS</b>	143
<b>ANHANG</b>	i
A.1	ii
A.2	lxxiv
A.3	lxxx



# 1 EINLEITUNG

## 1.0 PROBLEMSTELLUNG

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der Koordinationschemie von Phosphor-Schwefel-, Phosphor-Selen- und Organophosphorverbindungen mit Halogeniden von Übergangsmetallen in der maximalen Oxidationsstufe. Die Idee dazu lieferte eine Arbeit über die Phosphorchalkogenid-Niobpentachlorid-Addukte  $(\text{NbCl}_5)(\text{P}_4\text{Se}_3)$  und  $(\text{NbCl}_5)_2(\beta\text{-P}_4\text{S}_4)$  [1] aus dem Arbeitskreis von *Prof. R. Blachnik* an der Universität Osnabrück.

Besonders interessierten dabei die Fragen, welche Phosphorchalkogenidkäfige neben  $\text{P}_4\text{Se}_3$  und  $\beta\text{-P}_4\text{S}_4$  mit Metallhalogeniden wie Tantal- und Niobpentahalogenidmolekülen bzw. Titan-tetrachloridmolekülen verknüpft werden können, auf welche Weise die Koordination der Käfige am Metall erfolgt und wie sich die Bindungssituation in den Molekülen dadurch verändert.

Die im Zuge der experimentellen Arbeiten erhaltenen Adduktverbindungen werden im folgenden vorgestellt. Daneben wird über weitere Molekülverbindungen aus den genannten Systemen berichtet, die im Rahmen dieser Arbeit untersucht wurden.

Die Arbeit ist wie folgt gegliedert: Kapitel 1 gibt einen Überblick über bisherige Ergebnisse von Untersuchungen an Phosphorchalkogeniden und deren Koordinationschemie. Kapitel 2 enthält Angaben zum experimentellen Vorgehen – zur Präparation der Verbindungen und zu deren Charakterisierung – sowie Angaben zu den durchgeführten quantenchemischen Rechnungen. Der Hauptteil, Kapitel 3, umfaßt die im Rahmen dieser Arbeit dargestellten Adduktverbindungen von Phosphorchalkogeniden und den genannten Metallhalogeniden sowie weitere verwandte Addukte. Die Ergebnisse der strukturellen Charakterisierung des jeweiligen Adduktes werden in den einzelnen Abschnitten behandelt. Die strukturellen Besonderheiten werden am Ende dieses Kapitels nochmals zusammengefaßt, diskutiert und die Verbindungen in das weitläufige Gebiet von Adduktverbindungen neutraler Hauptgruppenmoleküle eingeordnet. In Kapitel 4 werden Phosphorsulfid-Metallchlorid-Co-Kristallisate vorgestellt, wobei insbesondere auf die Fehlordnung des Tantal-Co-Kristallisates eingegangen wird. Daran schließt sich in Kapitel 5 die Strukturdiskussion weiterer, bei Experimenten zur Darstellung der Addukte erhaltener Phosphorchalkogenid-Metallhalogenid-Verbindungen an. Kapitel 6 geht auf die bereits bekannte, aber bisher nur unzureichend charakterisierte Verbindung  $\alpha\text{-P}_4\text{Se}_3\text{Br}_2$  ein; Kapitel 7 beinhaltet die Strukturdiskussion einer bisher nur unzureichend charakterisierten Modifikation des Phosphorsulfids  $\text{P}_4\text{S}_9$ . Literaturangaben und Tabellen zu den durchgeführten Strukturuntersuchungen finden sich am Ende dieser Arbeit.

## 1.1 STRUKTURCHEMIE DES PHOSPHORS

Verbindungen des Elements Phosphor sind in ihrer Chemie (Strukturchemie) ähnlich vielfältig wie Kohlenstoffverbindungen – allein binäre Phosphorverbindungen wie Phosphide, Polyphosphane und Phosphorchalkogenide sind zahlreich und strukturell außerordentlich vielseitig. Diese Arbeit beschäftigt sich in erster Linie mit der Chemie von Phosphor-Schwefel- und Phosphor-Selen-Verbindungen, welche in den letzten Jahrzehnten besonders von *R. Blachnik* und Mitarbeitern eingehend untersucht wurden. So wohlbekannt diese Verbindungen auch sind, so sind sie doch als Ausgangspunkte für die Darstellung neuer Substanzen bisher selten in Betracht gezogen worden. Beispielsweise beschränkte sich die Verwendung von Phosphorsulfiden und -seleniden als Metallkomplexliganden fast ausschließlich auf Tetraphosphortrisulfid  $P_4S_3$  und das entsprechende Selenhomologe. *J. G. Riess* schreibt dazu in seinem Aufsatz über die Koordinationschemie polyzyklischer Tetraphosphorverbindungen [2]:

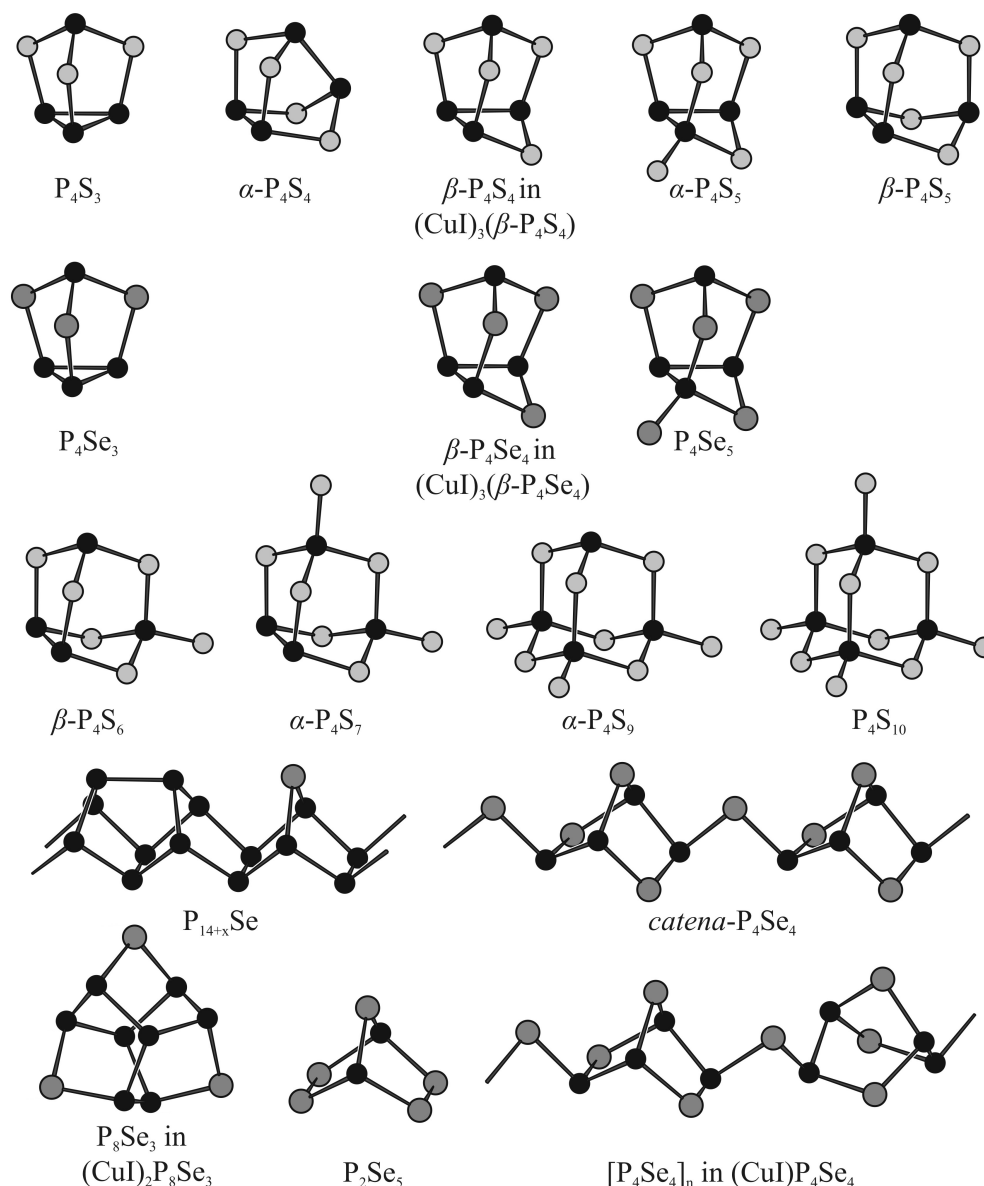
„The *closo*-tetraphosphorus sulfides, with their various stoichiometries and unique structures [...], exhibit multiple and often distinct potential coordination sites. These sites often involve several distinct sets of formally non-bonding electron pairs at both phosphorus and sulphur atoms, and the tetraphosphorus sulfides could therefore be expected to exhibit a wide range of coordination modes and original behaviour towards Lewis acids. But so far this has not proved so”.

Welche dieser potentiellen Koordinationsstellen zugänglich sind und ob damit die Bildung weiterer Koordinationsverbindungen ermöglicht wird, war Untersuchungsgegenstand dieser Arbeit.

## 1.2 BINÄRE PHOSPHORCHALKOGENIDE

Phosphorchalkogenide als binäre chemische Verbindungen von Phosphor mit Elementen der sechsten Hauptgruppe (Gruppe 16) sind für Sauerstoff, Schwefel und Selen bekannt; binäre Phosphor-Tellur-Verbindungen wurden bislang nicht nachgewiesen.

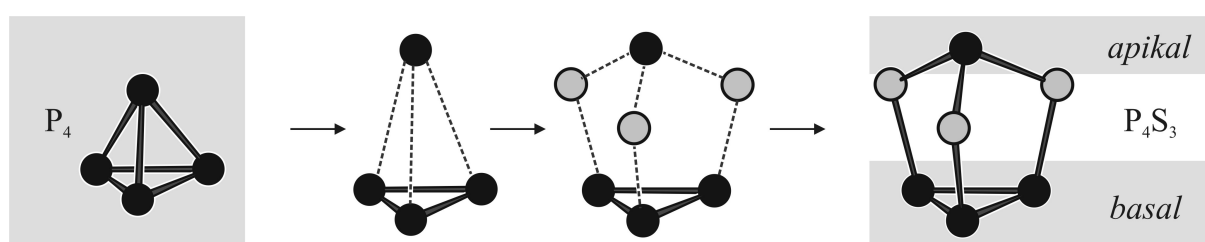
Das System Phosphor-Schwefel ist seit längerem Gegenstand von Untersuchungen [4]. Neben polymeren Verbindungen wie dem phosphorreichen  $P_{14+x}S$  ( $x \cong 0$  bis 5) [5] und der bisher nicht eindeutig charakterisierten Verbindung  $[P_4S_4]_\infty$  [6, 7] sowie weiteren in der Literatur erwähnten [8, 9, 10] konnte bisher eine große Anzahl von Molekülverbindungen synthetisiert und charakterisiert werden, die aus Phosphor-Schwefel-Käfigen aufgebaut sind und eine Zusammensetzung im Bereich  $P_4S_x$  mit  $x = 3$  bis 10 aufweisen, Abbildung 1.1.



**Abbildung 1.1.** Röntgenographisch charakterisierte Phosphorsulfide und Phosphorselenide.  
P: schwarz; S: hellgrau; Se: mittelgrau.

Die Vielzahl dieser Phosphorsulfide scheint unübersichtlich; ihr Aufbau läßt sich jedoch einfach von einer Grundstruktur ableiten. Ausgehend vom  $P_4$ -Tetraeder des weißen Phosphors werden Schwefelatome unter Ausbildung von  $2e\text{-}2z$ -Bindungen entweder formal in P-P-Bindungen inseriert oder terminal an Phosphoratome addiert. Theoretisch lassen sich durch sukzessive Schwefeladditionen allein über 100 verschiedene Käfige mit Zusammensetzungen  $P_4S_n$  ( $n = 1$  bis 10) erzeugen. Praktisch können aber z. B. aus sterischen Gründen nicht alle denkbaren Varianten realisiert werden. Einundzwanzig auf diese Weise generierbare Käfigmoleküle wurden bislang nachgewiesen:  $P_4S_3$ ,  $\alpha\text{-}P_4S_4$ ,  $\beta\text{-}P_4S_4$ ,  $\alpha\text{-}P_4S_5$ ,  $\beta\text{-}P_4S_5$ ,  $\gamma\text{-}P_4S_5$ ,  $\alpha\text{-}P_4S_6$ ,  $\beta\text{-}P_4S_6$ ,  $\gamma\text{-}P_4S_6$ ,  $\delta\text{-}P_4S_6$ ,  $\epsilon\text{-}P_4S_6$ ,  $\alpha\text{-}P_4S_7$ ,  $\beta\text{-}P_4S_7$ ,  $\gamma\text{-}P_4S_7$ ,  $\delta\text{-}P_4S_7$ ,  $\alpha\text{-}P_4S_8$ ,  $\beta\text{-}P_4S_8$ ,  $\gamma\text{-}P_4S_8$ ,

$\alpha$ -P<sub>4</sub>S<sub>9</sub>,  $\beta$ -P<sub>4</sub>S<sub>9</sub>, P<sub>4</sub>S<sub>10</sub> ([11] und dort zitierte Literatur). Die Namensgebung erfolgte willkürlich, meist in der Reihenfolge der Entdeckung. Bei den hier aufgezählten handelt es sich um Käfige mit unterschiedlichen Konstitutionen. Daneben werden in der Literatur mit griechischen Buchstaben zum Teil auch verschiedene Modifikationen derselben Käfigform bezeichnet; beispielsweise existiert von P<sub>4</sub>S<sub>3</sub> eine Tieftemperatur-„ $\alpha$ -Form“ [12, 13], eine plastisch-kristalline Hochtemperatur-„ $\beta$ -Form“ [14, 15] sowie eine weitere, sogenannte „ $\gamma$ -Form“ [16]. In dieser Arbeit wird die in [11] vorgeschlagene Namensgebung für Käfige mit unterschiedlicher Konstitution verwendet; verschiedene, aus dem gleichen Käfig aufgebaute Modifikationen werden dagegen zusätzlich mit TT- (Tieftemperatur-) bzw. HT- (Hochtemperatur-) benannt oder falls nötig anderweitig gekennzeichnet.



**Abbildung 1.2.** Formale Ableitung der Struktur des P<sub>4</sub>S<sub>3</sub>-Käfigs vom P<sub>4</sub>-Tetraeder.

Die Bezeichnung der Phosphoratome im kleinsten bisher charakterisierten Käfig – P<sub>4</sub>S<sub>3</sub> – lässt sich ableiten, indem von der Grundstruktur des P<sub>4</sub>-Tetraeders ausgehend Schwefelatome wie in Abbildung 1.2 skizziert eingebaut werden. Die „Basis“ des P<sub>4</sub>S<sub>3</sub>-Käfigs wird aus drei Phosphoratomen gebildet, die aus diesem Grund als „basale“ Phosphoratome bezeichnet werden. An jedes basale Phosphoratom ist ein Schwefelatom gebunden; diese drei Schwefelatome werden über das an der „Spitze“ sitzende, sogenannte „apikale“, vierte Phosphoratom verbunden.

Werden mehr Schwefelatome hinzugefügt, ist diese Nomenklatur nicht mehr eindeutig. Für den  $\beta$ -P<sub>4</sub>S<sub>4</sub>-Käfig und alle durch Addition terminaler Schwefelatome (in der Literatur auch „exozyklische Addition“) ableitbare Käfige ist eine solche Bezeichnung der Phosphoratome mit basal oder apikal noch möglich, wird der  $\beta$ -P<sub>4</sub>S<sub>4</sub>-Käfig als P<sub>4</sub>S<sub>3</sub>-Käfig aufgefaßt, in dessen Basis ein Schwefelatom eingefügt wurde („endozyklische Addition“). Für  $\alpha$ -P<sub>4</sub>S<sub>4</sub> oder andere Käfige, bei denen weitere Schwefelatome in das Gerüst eingebaut sind, gilt diese Unterscheidung nicht.

Ähnliche Käfige sind auch im System Phosphor-Selen bekannt, wenn auch in weitaus geringerer Anzahl. Neben den polymeren Phosphorseleniden *catena*-P<sub>4</sub>Se<sub>4</sub> [17] und P<sub>14+x</sub>Se [18] sind die aus diskreten Molekülen aufgebauten Verbindungen P<sub>4</sub>Se<sub>3</sub> [19, 20], P<sub>4</sub>Se<sub>5</sub> [21] und P<sub>2</sub>Se<sub>5</sub> [22, 23] bekannt. Vom P<sub>4</sub>S<sub>3</sub>-analogen P<sub>4</sub>Se<sub>3</sub> existieren neben der „ $\alpha$ -Form“ und der polymorphen „ $\alpha'$ -Form“ zwei plastisch kristalline Phasen „ $\beta$ -P<sub>4</sub>Se<sub>3</sub>“ und „ $\gamma$ -P<sub>4</sub>Se<sub>3</sub>“ [6].

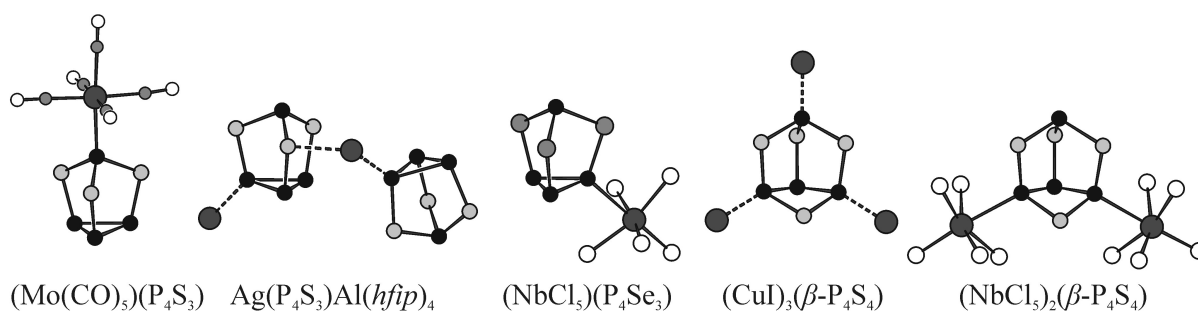
Darüber hinaus neigen Phosphor und Selen in weiten Mischungsbereichen stark zur Polymerisation und zur Glasbildung [24, 25].

Neben den hier aufgeführten existieren weitere Phosphorchalkogenmoleküle, zum Beispiel  $\text{P}_8\text{Se}_3$ , die bisher ausschließlich in Metallhalogenid-„Matrices“ wie  $\text{CuI}$  gefunden wurden [26 – 29].

### 1.3 KOORDINATIONSVERBINDUNGEN

Diese heteroatomaren neutralen Käfigmoleküle der leichten Pnicogene und Chalkogene bilden mit einer Vielzahl von Lewis-Säuren und insbesondere mit Übergangsmetallverbindungen Komplexe aus, Abbildung 1.3; die Käfigstruktur kann dabei erhalten bleiben. Eine solche Komplexierung wird als „Primärkomplexbildung“ angesehen und stellt den ersten Schritt einer potentiellen mehrstufigen Reaktion zwischen den Übergangsmetallen und diesen Käfigen dar, an die sich verschiedene Insertions- und Fragmentierungsreaktionen mit Bindungsspaltungen bzw. Abspaltungen einzelner Atome oder Atomgruppen anschließen können [20].

Die als Liganden fungierenden Käfige können über die vorhandenen freien Elektronenpaare auf verschiedene Arten an das zentrale (Metall-)Atom koordinieren. Dabei konnte allerdings noch keine klare Tendenz für die Ausbildung bevorzugter Koordinationsvarianten festgestellt werden. Das Interesse verschiedener Arbeitsgruppen beschränkte sich bei Untersuchungen zur Komplexbildung hauptsächlich auf Moleküle wie  $\text{P}_4\text{S}_3$  und  $\text{P}_4\text{Se}__3$ .



**Abbildung 1.3.** Koordinationsmodi von Phosphorchalkogenidkäfigliganden in verschiedenen bekannten Verbindungen. Unterbrochene Bindungslinien deuten an, daß es sich um ausgedehnte Netzwerke handelt und daß die Anionen in der Abbildung fehlen. P: schwarz; S: hellgrau; Se, C: mittelgrau; Mo, Ag, Nb, Cu: dunkelgrau; Cl, O: weiß.

Zur Abgrenzung von Komplexen werden im Folgenden Koordinationsverbindungen von neutralen Molekülen an Lewis-Säuren wie Übergangsmetallhalogenide o. ä. als „Addukte“ im engeren Sinn bezeichnet, bei denen diese Moleküle in ihrer Struktur im wesentlichen unverändert bleiben. Die Übergänge Co-Kristallisat – Primärkomplex (Addukt) – Sekundärkomplex etc. sind dabei aber fließend, vgl. [30].

Bei der Bildung von Addukten aus  $P_4Ch_3$ -Käfigen ( $Ch = S, Se$ ) und Lewis-Säuren werden verschiedene Koordinationsvarianten realisiert. Die Verknüpfung kann über

- das apikale Phosphoratom dieser Käfige, wie in  $(M(CO)_5)(P_4S_3)$  ( $M = Mo, W$ ) [31, 32];  $((tppea)M)(P_4Ch_3)$  ( $M = Ni, Pd$ ;  $tppea = \text{Tris(2-diphenylphosphino-ethyl)amin}$ ) [33, 34];  $(BX_3)(P_4S_3)$  ( $X = Br, I$ ) [35]
- die basalen Phosphoratome, wie in  $(BX_3)(P_4Se_3)$  ( $X = Br, I$ ) [35];  $(NbCl_5)_2(\beta-P_4S_4)$  und  $(NbCl_5)(P_4Se_3)$  [1, 11]
- die verbrückenden Chalkogenatome, wie in  $[Ag(P_4S_3)][Al(hfip)_4]$  ( $hfip = \text{Hexafluoro-}i\text{-propanolat}$ ) und  $[Ag(P_4S_3)_2][Al(pftb)_4]$  ( $pftb = \text{Perfluoro-}t\text{-butanolat}$ ) [36, 37]

erfolgen.

Die Koordination über das apikale Phosphoratom wurde bisher am häufigsten beobachtet, eine Verknüpfung über die Chalkogenatome dagegen bislang nur in den genannten Silberkomplexen. Oftmals werden zudem mehrere Koordinationsvarianten nebeneinander realisiert [29, 38 – 41], d. h. sowohl eine Koordination über das apikale Phosphoratom als auch über die basalen Phosphoratome ist zu finden, außerdem treten zum Beispiel in  $[(triphos)Re(CO)_2(P_4Ch_3)]^+$  ( $triphos = 1,1,1\text{-Tris(diphenylphosphanomethyl)ethan}$ ) [38] oder in  $[\{CpRu(PhP_3)_2\}_2(P_4S_3)][CF_3SO_3]_2$  [41] beide Koordinationsvarianten in einem Molekül auf. Berechnungen zur Stabilität dieser Addukte zeigen, daß die Energiedifferenzen zwischen den unterschiedlichen (apikalen oder basalen) Koordinationsspezies im Bereich von wenigen kJ/mol liegen und damit klein sind [35, 38, 39, 42]. Ob apikale oder basale Phosphoratome oder sogar Chalkogenatome als Elektronendonoren fungieren, konnte mit theoretischen Methoden noch nicht vorhergesagt werden. Beispielsweise schreiben *Paddock et al.*: “Chemically,  $P_4S_3$  can be expected to act as a donor at both the apical and basal sites, as found, there being no clear theoretical preference” [42]. Neben der unterschiedlichen Basizität der verschiedenen Käfigatome könnten sterische Einflüsse bei der Adduktbildung sowie geringe Unterschiede in den Dipol-Dipol-Wechselwirkungen zwischen den apikalen und basalen Addukt-molekülen ausschlaggebend für die bevorzugte Bildung eines bestimmten Produktes sein [35].

Nicht nur binäre Phosphorsulfide und -selenide, sondern auch Pnicogen-Chalkogen-Verbindungen wie die entsprechenden homologen Arsensulfide  $As_4S_3$  und  $As_4Ch_4$  ( $Ch = S, Se$ ; sowohl als  $\alpha$ - $P_4S_4$ - als auch als  $\beta$ - $P_4S_4$ -Analogon) [30, 43 – 45], die Phosphoroxide  $P_4O_6$  und  $P_4O_7$  [46 – 48],  $S_4N_4$  [49 – 56], sowie halogenierte Phosphorchalkogenide  $\alpha$ - $P_4Ch_3X_2$

( $Ch = S, Se$ ;  $X = Br, I$ ) [45, 57] waren Gegenstand von Untersuchungen zur Wechselwirkung mit Lewis-Säuren.

Die Koordinationschemie dieser Käfigmoleküle unterscheidet sich zum Teil erheblich von der Koordinationschemie der Phosphorsulfide bzw. -selenide. So erfolgt die Bindung der Arsenchalkogenidkäfige an Lewis-Säuren bevorzugt über die Chalkogenatome, oder das Metallatom wird sofort verbrückend in eine Arsen-Arsen-Bindung eingeschoben. Bislang sind keine Verbindungen mit einem intakten  $As_4S_3$ -Käfig bekannt; Fragmentierungsreaktionen treten bereits bei deutlich mildereren Bedingungen auf. Die Koordination der Phosphoroxide erfolgt über die Phosphoratome und oft wird eine Koordination aller vorhandenen Phosphoratome eines Moleküls mit einem Metallatom beobachtet, während bei den Phosphorsulfiden und -seleniden meist maximal zwei Phosphoratome an Lewis-Säuren koordinieren. Auch im Fall von  $P_4O_7$ , welches ein terminales Sauerstoffatom aufweist, wird keine Koordination über Sauerstoff realisiert.

Die Verknüpfung von  $S_4N_4$  mit einer Lewis-Säure erfolgt stets über ein Stickstoffatom des Käfigs, wobei sich meist die Konfiguration des Käfigs ändert und  $S_4N_4$ -Ringe mit annähernd koplanaren Schwefelatomen gebildet werden. Eine Ausnahme ist die  $\alpha$ -Form von  $(TiCl_4)_2(S_4N_4)_2$ , bei der das Molekül  $S_4N_4$  in seiner Käfigform erhalten bleibt.

Die Ergebnisse der Arbeiten von *Blachnik* et al. bei der Umsetzung von Phosphorchalkogeniden mit Niobpentachlorid [1, 11] sind der Ausgangspunkt für die vorgestellten Untersuchungen zum Koordinationsverhalten von Phosphorsulfiden und -seleniden gegenüber Übergangsmetallverbindungen. Dabei wurden speziell  $M_2X_{10}$  ( $M = Nb, Ta$ ) und  $TiCl_4$ , also Halogenide von Übergangsmetallen in ihrer höchstmöglichen Oxidationsstufe, eingesetzt. Diese erschienen besonders geeignet, da sie starke Lewis-Säuren sind. Auch ist der sterische Einfluß der vergleichsweise kleinen Halogenidliganden gering. Überdies ist hier im Gegensatz zu anderen Lewissäuren wie zum Beispiel den Borhalogeniden [35] eine gute Kristallqualität der Addukte erreichbar, was die Aufklärung der Molekülstrukturen mit Hilfe der Röntgeneinkristallstrukturanalyse erleichtert.

## 2 EXPERIMENTELLES & THEORIE

In diesem Kapitel wird die Präparation und Charakterisierung der Edukte und der Zielverbindungen beschrieben. Soweit erforderlich wurden alle Syntheseschritte unter Ausschluß von Feuchtigkeit entweder in einer Handschuhbox (*MBraun*) oder mittels Schlenktechnik durchgeführt. Als Schutzgas dienten Argon bzw. Stickstoff (*Messer*, 99.996 % Reinheit), die über Blaugel getrocknet wurden. Die Reinheit der eingesetzten Edukte und der erhaltenen Produkte wurde entweder anhand von Pulverdiffraktogrammen der (kristallinen) pulverförmigen Proben oder anhand von NMR-Spektren der Lösungen in geeigneten Lösungsmitteln überprüft.

Von einigen erhaltenen Verbindungen wurden zudem Ramanspektren und Festkörper-MAS-NMR-Spektren angefertigt. Für ein tieferes Verständnis der Phosphorsulfidaddukte wurden die experimentellen Befunde weiterhin mit den Ergebnissen quantenchemischer Rechnungen verglichen, auf welche am Ende dieses Kapitels Bezug genommen wird.



## 2.1 PRÄPARATION

### 2.1.1 VERWENDETE CHEMIKALIEN

Niobpentachlorid	$\text{Nb}_2\text{Cl}_{10}$	<i>HC Starck</i> , 99.999 %
Tantalpentachlorid	$\text{Ta}_2\text{Cl}_{10}$	<i>HC Starck</i> , 99.999 %
Titantetrachlorid	$\text{TiCl}_4$	<i>Merck-Schuchardt</i> , > 99 %, Behandlung mit Kupfer, Destillation [58]
Silberchlorid	$\text{AgCl}$	<i>Merck</i> , > 99.3 %
Silberbromid	$\text{AgBr}$	<i>chempur</i> , 99.9 %
Niob	Nb	<i>Alfa Aesar</i> , 99.8 %
Tantal	Ta	<i>chempur</i> , 99.9+ %
Brom	$\text{Br}_2$	<i>Merck</i> , $\geq 99$ %, getrocknet mit $\text{H}_2\text{SO}_4$
Iod	$\text{I}_2$	<i>Merck</i> , > 99.8 %, doppelt sublimiert über BaO
Phosphor, rot	P	<i>Hoechst</i> , hochrein
Schwefel	S	<i>Alfa Aesar</i> , 99.9995 %
Selen, grau	Se	<i>chempur</i> oder <i>Alfa Aesar</i> , jeweils 99.999+ %
Tetraphosphordecasulfid	$\text{P}_4\text{S}_{10}$	unbekannte Herkunft; geringfügige Verunreinigung mit $\text{P}_4\text{S}_9$
Tetraphosphortrisulfid (Phosphorsesquisulfid)	$\text{P}_4\text{S}_3$	<i>Riedel-de Haën</i> , 55.8 %, Reinigung nach [58], siehe 2.1.2
Triphenylphosphan	$\text{Ph}_3\text{P}$	<i>Merck</i> , > 99 %
Triphenylphosphansulfid	$\text{Ph}_3\text{PS}$	<i>Aldrich</i> , 98 %
Triphenylarsan	$\text{Ph}_3\text{As}$	<i>Alfa Aesar</i> , 97 %
Triphenylantimonsulfid	$\text{Ph}_3\text{SbS}$	<i>Strem</i> , 98+ %
Diethylether	$\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$	<i>Acros</i> , 99.97 %, getrocknet mit Natrium, destilliert
Dichlormethan	$\text{CH}_2\text{Cl}_2$	<i>Aldrich</i> , 99.8 %, getrocknet mit $\text{CaH}_2$ , destilliert
Trichlormethan	$\text{CHCl}_3$	<i>Merck</i> , 99.8 %, getrocknet mit $\text{CaCl}_2$ , destilliert
Toluol	$\text{C}_7\text{H}_8$	<i>Merck</i> , $\geq 99.9$ %, getrocknet mit Natrium-Kalium-Legierung, destilliert
Schwefelkohlenstoff	$\text{CS}_2$	<i>Aldrich</i> , > 99 %, getrocknet mit $\text{P}_4\text{O}_{10}$ , destilliert
<i>n</i> -Hexan	$\text{C}_6\text{H}_{14}$	<i>Acros</i> , 95 %, getrocknet mit $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , destilliert
Anilin	$\text{C}_6\text{H}_7\text{N}$	<i>Merck</i> , > 99 %, destilliert
Ethanol	$\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$	<i>Merck</i> , 99.8 %, aufbewahrt über Molsieb (3 Å)
Thiophen	$\text{C}_4\text{H}_4\text{S}$	<i>Merck</i> , $\geq 99$ %
Natriumsulfid	$\text{Na}_2\text{S} \cdot x\text{H}_2\text{O}$	<i>Acros</i> , 98 %, $x \approx 9$
Trimethylzinnchlorid	$(\text{CH}_3)_3\text{SnCl}$	<i>Acros</i> , 99 %
Schwefelsäure	$\text{H}_2\text{SO}_4$	<i>Merck</i> , zur Analyse

## 2.1.2 PRÄPARATION DER EDUKTE

Vorversuche zeigten, daß die darzustellenden Phosphorchalkogenid-Metallhalogenid-Addukte unter milden Reaktionsbedingungen synthetisiert werden müssen. Da beispielsweise  $\text{Nb}_2\text{Cl}_{10}$  durch roten Phosphor bereits bei ca. 165 °C unter Bildung von  $\text{PCl}_3$  zu  $\text{NbCl}_4$  reduziert wird [59], kann die Darstellung nicht oder nur bedingt über eine Umsetzung der Metallhalogenide mit den Nichtmetallen in elementarer Form erfolgen. Im Gegensatz dazu sind Kupferhalogenid- und Goldhalogenid-haltige Adduktverbindungen [26 – 29, 45] über einen solchen Syntheseweg zugänglich.

Zunächst mußten deshalb die entsprechenden Phosphorchalkogenide synthetisiert werden. Für deren Präparation wurden einschlägige Literaturangaben hinzugezogen, allerdings sind diese zum Teil widersprüchlich, weshalb zu prüfen war, welche Darstellungsmethode jeweils zu den besten Ergebnissen führt.

### Phosphorchalkogenide

#### *Allgemeine Aspekte*

Bevor die Synthese und Reinigung der einzelnen Phosphorchalkogenide beschrieben wird, soll an dieser Stelle zunächst auf ein paar allgemeine Fakten zu dieser Verbindungsgruppe eingegangen werden.

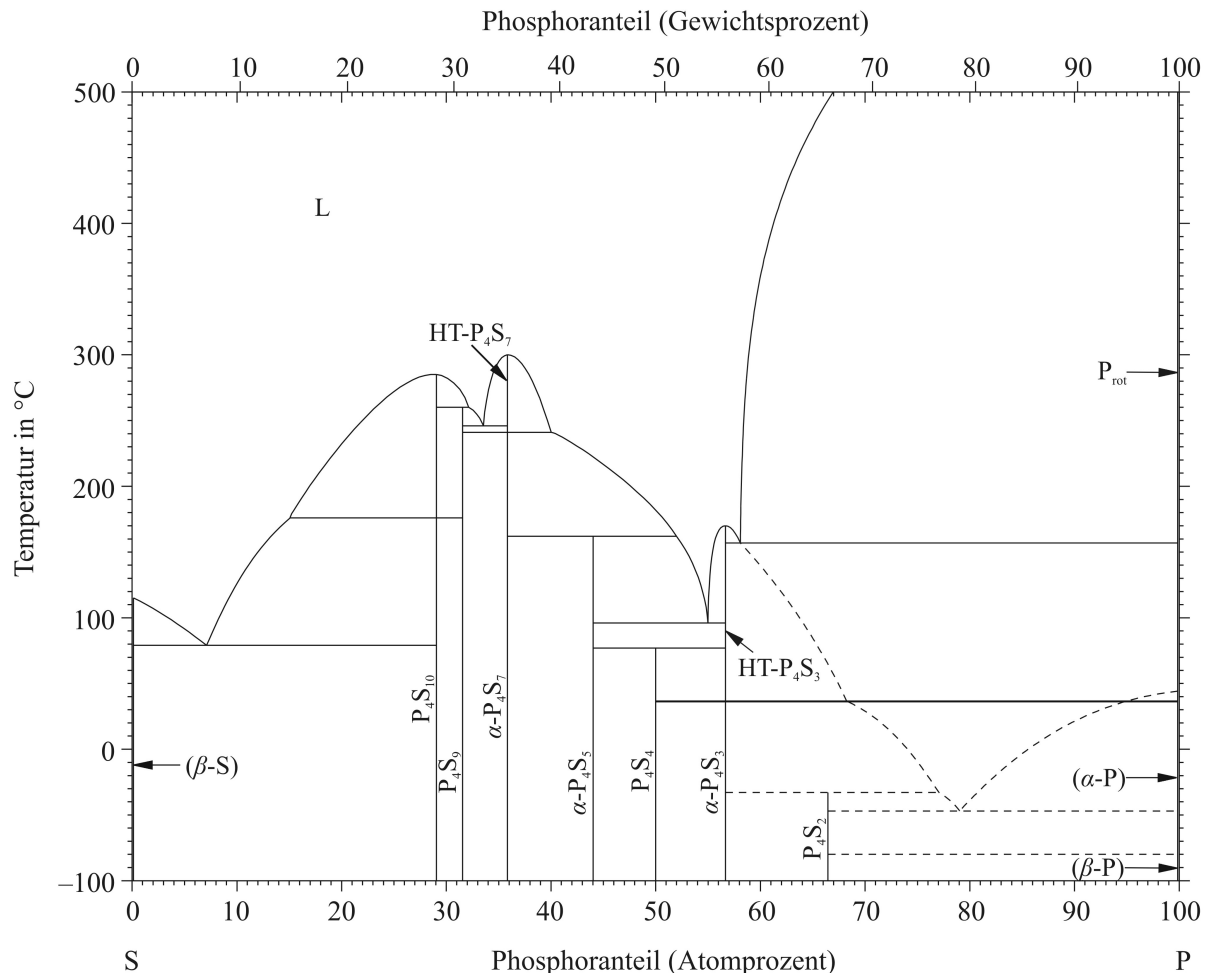
Das Phasendiagramm Phosphor-Schwefel [6], siehe Abbildung 2.1, kennzeichnet drei Verbindungen –  $\text{P}_4\text{S}_3$ ,  $\alpha\text{-P}_4\text{S}_7$  und  $\text{P}_4\text{S}_{10}$  – als kongruent schmelzend; einige Phosphorsulfide zersetzen sich beim Aufheizen peritektisch oder peritektoid, weitere sind in dem vom Phasendiagramm erfaßten Bereich nur metastabil. Nur die Phosphorsulfide  $\text{P}_4\text{S}_3$ ,  $\alpha\text{-P}_4\text{S}_7$ , ( $\alpha\text{-P}_4\text{S}_9$ ) und  $\text{P}_4\text{S}_{10}$  können direkt aus den Elementen dargestellt werden. Die Darstellung muß in vielen Fällen entweder über die Sulfurierung von schwefelarmen Käfigen, zum Beispiel mit elementarem Schwefel (im Fall von  $\alpha\text{-P}_4\text{S}_5$ ) [6, 58, 60] oder  $\text{Ph}_3\text{PnS}$  ( $\text{Pn} = \text{As}, \text{Sb}$ ) [61], oder aber über die Desulfurierung von schwefelreichen Käfigen z. B. mit  $\text{Ph}_3\text{P}$  erfolgen [6, 10, 11, 62 – 66], siehe unten.

$\alpha$ - und  $\beta\text{-P}_4\text{S}_4$  lassen sich auf diesem Weg allerdings nicht synthetisieren. Die meist gewählte Route für eine gezielte Synthese ist die Sulfurierung von  $\alpha$ - bzw.  $\beta\text{-P}_4\text{S}_3\text{I}_2$  mit einem geeigneten Sulfurierungsmittel wie zum Beispiel  $[(\text{CH}_3)_3\text{Sn}]_2\text{S}$  [6, 11, 67 – 70], siehe unten.

Bei einer Sulfurierung werden zunächst terminale Schwefelatome eingeführt. An diese Addition können sich Umlagerungs- / Insertionsreaktionen anschließen, die zu anderen Käfigspezies führen [11].

In Phosphor-Schwefel-Schmelzen liegen Mischungen verschiedener Phosphorsulfidspezies je nach Schmelzzusammensetzung vor. Sowohl in der Schmelze als auch in Lösungen der

erkalteten Schmelzen disproportionieren diese Phosphorsulfide über verschiedene Zwischenstufen unterschiedlich schnell in die bei den entsprechenden Bedingungen thermodynamisch stabilen Käfige [10, 11, 71]. Dies stellt – neben der zum Teil auftretenden Glasbildung – ein Problem für die Präparation bzw. Weiterverwendung der Phosphorsulfide dar.



**Abbildung 2.1.** Phasendiagramm Phosphor-Schwefel nach [6].

Bis auf  $P_4S_3$  werden alle Phosphorsulfide als feuchtigkeitsempfindlich beschrieben, die Handhabung dieser erfolgte deshalb stets unter Schutzgas. Es handelt sich bei den Phosphorsulfiden um farblose bis tiefgelbe, spröde Substanzen, die unterschiedlich gut in Lösungsmitteln wie  $CS_2$ , Toluol,  $CH_2Cl_2$  oder ähnlichen löslich sind, wobei die Löslichkeit in  $CS_2$  mit Abstand am höchsten ist [8].

Ähnlich verhält es sich mit den Phosphorseleniden. Hier erschwert die ausgeprägte Neigung zur Glasbildung in weiten Mischungsverhältnissen von Phosphor und Selen zudem die Gewinnung kristalliner Produkte aus der Schmelze. Die Löslichkeit der Phosphorselenide ist

weitaus geringer als die der Phosphorsulfide.  $P_4Se_3$  stellt eine Ausnahme dar; es löst sich relativ gut in  $CS_2$ , die Darstellung kann durch Zusammenschmelzen der Elemente im entsprechenden Verhältnis erfolgen. Durch anschließendes Extrahieren der erstarrten Schmelze mit  $CS_2$  läßt sich sauberes  $P_4Se_3$  in kristalliner Form gewinnen [6, 72].

Auf eine Darstellung des publizierten Phasendiagramms Phosphor-Selen wird hier verzichtet.

#### *Sulfurierungsreagenzien: Triphenylarsensulfid $Ph_3AsS$*

Die Verbindungen  $R_3PnCh$  ( $R$  = organische Reste;  $Pn$  = P, As, Sb;  $Ch$  = S, Se, (Te)) werden häufig als Chalkogenierungsreagenzien eingesetzt, so zum Beispiel bei der Darstellung von Phosphorchalkogeniden. Die Reaktion von elementarem Chalkogen bzw. chalkogenhaltigen Verbindungen mit verschiedenen Trialkyl- und Triarylplnicogenverbindungen bzw. der Chalkogenaustausch zwischen den  $R_3PnCh$ -Verbindungen wurde eingehend untersucht und die Reaktionsenthalpien und Gleichgewichtskonstanten wurden bestimmt [73 – 76]. Demnach gelingt zum Beispiel die Darstellung von  $R_3PS$  recht einfach aus  $R_3P$  und Schwefel, da die Thiophilie des Phosphors verhältnismäßig hoch ist. Umgekehrt läßt sich Schwefel aus dem Produkt nur schwer entfernen [73]. Anders verhält es sich mit den entsprechenden schwereren Homologen – die Reaktion von  $R_3As$  mit Schwefel benötigt höhere Temperaturen bzw. längere Reaktionszeiten.  $R_3SbS$  zersetzt sich sogar sehr leicht unter Bildung von  $Sb_2S_3$ . Vermutlich ist die Addition von Schwefel an  $R_3Sb$  nahezu thermoneutral [74]. Die Gleichgewichtskonstante  $K_{eq}$  der Reaktion von  $Ph_2MeP$  mit  $Ph_3AsS$  zu  $Ph_2MePS$  und  $Ph_3As$  beispielsweise liegt bei über 500. Da die  $Pn$ -S-Bindungsdissoziationsenthalpie der Arsen- und Antimonsulfide kleiner, die der Phosphorsulfide aber größer ist als die P-S<sub>terminal</sub>-Bindungsdissoziationsenthalpie der Phosphorsulfidkäfige, sind für den Aufbau von bestimmten Phosphorsulfidkäfigen aus anderen, präparativ leichter zugänglichen Käfigen durch Sulfurierung eher Verbindungen wie  $Ph_3AsS$  und  $Ph_3SbS$  geeignet, für eine Entfernung von terminalen Schwefelatomen der Phosphorsulfidkäfige zur Gewinnung schwerer zugänglicher Käfige ist dagegen der Einsatz von zum Beispiel  $Ph_3P$  sinnvoll. Durch Variation der Reste  $R$  können die Reagenzien außerdem noch feiner auf die durchzuführenden Reaktionen abgestimmt werden [61, 66, 74];  $Ph_3P$  ist trotz allem ein relativ mildes Desulfurierungsreagenz und zeigt eine geringere Basizität als beispielsweise  $Me_3P$ .

Das für die Sulfurierung von verschiedenen Phosphorsulfiden eingesetzte  $Ph_3AsS$  wurde durch einwöchiges Tempern von  $Ph_3As$  (2.00 g / 6.5 mmol) und Schwefel (0.21 g / 6.5 mmol) in einer Quarzglasampulle bei 120 °C dargestellt.

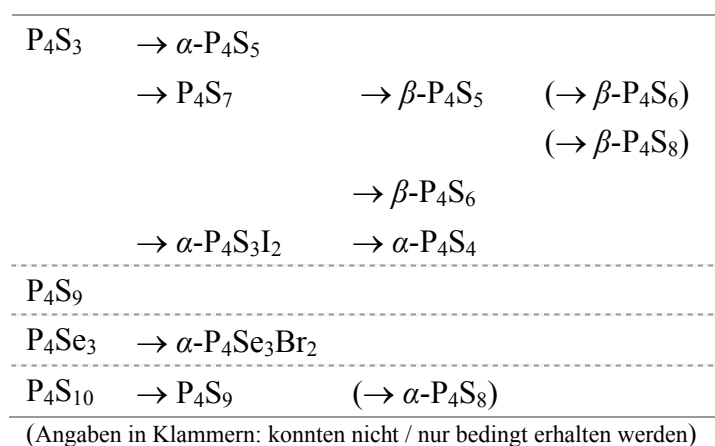
#### *Sulfurierungsreagenzien: Bis-Trimethylstannylsulfid $[(CH_3)_3Sn]_2S$*

Ein weiteres Sulfurierungsmittel,  $[(CH_3)_3Sn]_2S$ , wurde nach den Angaben in [77] dargestellt. Dazu wurden  $(CH_3)_3SnCl$  (5.04 g / 25.3 mmol) und  $Na_2S \cdot xH_2O$  (6.12 g / ca. 25.5 mmol) in etwa 65 ml Ethanol im Rundkolben fünf Stunden unter Rückfluß erhitzt. Das Lösungsmittel

wurde abdestilliert, ca. 60 ml *n*-Hexan zum Rückstand hinzugefügt und diese Mischung mit 30 ml Wasser ausgeschüttelt. Die *n*-Hexan-Phase wurde abgetrennt und über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet. Die wäßrige Phase wurde dreimal mit etwa 20 ml Diethylether ausgeschüttelt, die Ether-Phase abgetrennt und ebenfalls über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet. Die trockenen Ether- und *n*-Hexan-Phasen wurden filtriert, beide Phasen vereint, das Lösungsmittelgemisch entfernt und das Produkt am dynamischen Vakuum getrocknet.

### *Darstellung der Phosphorchalkogenide*

Das folgende Schema zeigt die Reihenfolge der Phosphorchalkogeniddarstellung im Rahmen dieser Arbeit. Anschließend werden die Synthesen der Phosphorchalkogenide mit steigendem Chalkogengehalt beschrieben.



### *$P_4S_3$ , $P_4Se_3$*

Die Darstellung von  $P_4S_3$  und  $P_4Se_3$  erfolgte durch mehrstündiges bis mehrtägiges Tempern der Elemente oberhalb des Schmelzpunktes der jeweiligen Zielverbindung in evakuierten Quarzglasampullen. Der Einsatz von weißem Phosphor ist für diese Synthesen in der Literatur vermerkt, war hierbei aber nicht nötig, da roter Phosphor bei den angewendeten Reaktionstemperaturen ebenfalls eine hohe Reaktivität besitzt und zudem deutlich einfacher zu handhaben ist. In einem typischen Reaktionsansatz wurde ca. 1 g Produkt synthetisiert.

Das so erhaltene und ebenso auch das kommerziell erhältliche  $P_4S_3$  wurden anschließend gereinigt, die in [58] beschriebene Reinigungsvorschrift wurde dazu leicht modifiziert. Nach mehrstündigem Suspendieren in heißem Wasser zur Hydrolysierung vorhandener Nebenprodukte wurde das gelbe Pulver mit Wasser gewaschen und getrocknet, anschließend in heißem Toluol gelöst, heißfiltriert und auskristallisiert. Das gereinigte Produkt wurde mit Ethanol gewaschen und am dynamischen Vakuum getrocknet.

$P_4Se_3$  wurde wie bereits beschrieben aus  $CS_2$  umkristallisiert, zum Teil aber auch ohne weitere Aufbereitung eingesetzt. Lösungen von  $P_4Se_3$  in  $CS_2$  sind lichtempfindlich, weshalb diese unter Lichtausschluß aufbewahrt wurden. Bei längerem Stehen an Tageslicht entsteht ein unlöslicher orangefarbener Niederschlag [72], vermutlich handelt es sich dabei um die Umwandlung des gut löslichen  $\alpha$ - $P_4Se_3$  in das nahezu unlösliche  $\alpha'$ - $P_4Se_3$ .

#### $\alpha$ - $P_4S_4$

$\alpha$ - $P_4S_4$  kann durch Sulfurierung von  $\alpha$ - $P_4S_3I_2$  mit  $[(CH_3)_3Sn]_2S$  [6, 69, 70] oder durch Umsetzung von  $\alpha$ - $P_4S_3I_2$  mit Anilin [68] dargestellt werden.

Für die Sulfurierung mit  $[(CH_3)_3Sn]_2S$  wurde  $\alpha$ - $P_4S_3I_2$  (2.00 g / 4.2 mmol) in ca. 40 ml  $CS_2$  gelöst und eine Lösung von  $[(CH_3)_3Sn]_2S$  (2.28 g / 6.3 mmol) in ca. 10 ml  $CS_2$  langsam zugetropft. Die Lösung wurde etwa fünf Stunden unter Rückfluß erhitzt, dann abgekühlt. Der entstandene gelbe Feststoff ( $\alpha$ - $P_4S_4$ ) wurde abfiltriert, gewaschen und getrocknet. Zum Filtrat wurde zur Ausfällung von weiterem  $\alpha$ - $P_4S_4$  Diethylether hinzugefügt, das Präzipitat ebenfalls abfiltriert, gewaschen und getrocknet. Die erhaltene Menge an  $\alpha$ - $P_4S_4$  war allerdings sehr gering (< 10 % Ausbeute).

Um das toxische Sulfurierungsmittel  $[(CH_3)_3Sn]_2S$  zu vermeiden, wurde nach alternativen Darstellungsvarianten gesucht. Nach [61] kann die Sulfurierung von Käfigen auch mit  $[(CH_3)_3Si]_2S$  erfolgen, weshalb die Möglichkeit einer Darstellung von  $\alpha$ - $P_4S_4$  aus  $\alpha$ - $P_4S_3I_2$  und dem Silylsulfid überprüft wurde. Die Umsetzung wurde analog zur Stannylsulfid-Route durchgeführt, wobei schon nach kurzer Reaktionszeit große Mengen eines gelben Niederschlages entstanden, die abgetrennt, gewaschen und getrocknet wurden. Dabei handelte es sich um eine Mischung verschiedener Phosphorsulfide ( $P_4S_3$ ,  $\alpha$ - $P_4S_4$ ,  $\alpha$ - $P_4S_5$ ,  $\beta$ - $P_4S_5$ ,  $\beta$ - $P_4S_6$ ,  $\alpha$ - $P_4S_7$ ), wobei  $\alpha$ - $P_4S_4$  nur in geringem Mengen enthalten war. Eine Sulfurierung von  $\alpha$ - $P_4S_3I_2$  ist mit  $[(CH_3)_3Si]_2S$  also durchaus möglich, allerdings erfolgt diese auch bei sehr tiefen Temperaturen (Kühlung mit flüssigem Stickstoff) rasch und unselektiv, so daß diese Variante der Darstellung nicht zu phasenreinem  $\alpha$ - $P_4S_4$  führt.

Die Reaktion von  $\alpha$ - $P_4S_3I_2$  mit Anilin zur Darstellung von  $\alpha$ - $P_4S_4$  wurde als weitere Alternative untersucht, wobei die in [68] angegebene Vorschrift geringfügig abgewandelt wurde.  $\alpha$ - $P_4S_3I_2$  (2.00 g / 4.2 mmol) wurde in Toluol gelöst, die Lösung eingefroren und Anilin hinzugefügt (1.54 ml / 16.8 mmol), anschließend auf Zimmertemperatur erwärmt und die Mischung ca. zwölf Stunden gerührt. Zur Abtrennung des entstandenen farblosen Rückstands ( $C_6H_5NH_3I$ ) wurde die Lösung filtriert, dann am Vakuum getrocknet und der erhaltene gelbe Feststoff in einer evakuierten Quarzglasampulle zunächst auf 100 °C erhitzt. Da die in [68] beschriebene Sublimation nicht auftrat, wurde die Temperatur auf 150 °C erhöht. Auf diese Weise wurde allerdings kein  $\alpha$ - $P_4S_4$  erhalten, sondern HT- $P_4S_3$  und eine unbekannte Nebenphase, bei der es sich nach [68] um  $[P_4S_3(NC_6H_5)_2]_n$  oder  $[P_4S_2(NC_6H_5)_2]_n$  handeln kann. Diese Darstellungsvariante führt demnach nicht unbedingt zum Zielprodukt  $\alpha$ - $P_4S_4$  und wurde nicht weiter untersucht.

### $\alpha$ -P<sub>4</sub>S<sub>5</sub>

Für die Darstellung von  $\alpha$ -P<sub>4</sub>S<sub>5</sub> wurden nach [6, 60] P<sub>4</sub>S<sub>3</sub> und Schwefel im Verhältnis 1 : 2 sowie wenig Iod in ausreichend CS<sub>2</sub> gelöst (typischer Ansatz: ca. 1.00 g / 4.5 mmol P<sub>4</sub>S<sub>3</sub> und 0.29 g / 9.0 mmol Schwefel in 30 ml CS<sub>2</sub>) und die Lösung an Tageslicht mehrere Monate stehengelassen. Auf diese Weise wurden große, blockförmige, braungelbe  $\alpha$ -P<sub>4</sub>S<sub>5</sub>-Kristalle erhalten, die zur Neubestimmung der Kristallstruktur und für die Aufnahme von Schwingungsspektren verwendet bzw. gemörsert und mit Ta<sub>2</sub>Cl<sub>10</sub> umgesetzt wurden.

### $\beta$ -P<sub>4</sub>S<sub>5</sub>

$\beta$ -P<sub>4</sub>S<sub>5</sub> wurde durch Desulfurierung von  $\alpha$ -P<sub>4</sub>S<sub>7</sub> mit Ph<sub>3</sub>P dargestellt [6, 62]:  $\alpha$ -P<sub>4</sub>S<sub>7</sub> (2.00 g / 5.7 mmol) und Ph<sub>3</sub>P (3.00 g / 11.4 mmol) wurden ca. eine Woche in 40 ml CS<sub>2</sub> unter Rückfluß erhitzt. Die Lösung wurde anschließend zur Abtrennung von nicht umgesetztem  $\alpha$ -P<sub>4</sub>S<sub>7</sub> filtriert, das Lösungsmittel im Argonstrom entfernt und der Rückstand mehrmals mit kaltem CHCl<sub>3</sub> gewaschen. Das grünlich-gelbe, sehr feinkristalline Produkt wurde am dynamischen Vakuum getrocknet.

### $\beta$ -P<sub>4</sub>S<sub>6</sub>

Die Darstellung von  $\beta$ -P<sub>4</sub>S<sub>6</sub>, die analog zur Darstellung von  $\beta$ -P<sub>4</sub>S<sub>5</sub> durch Einsatz der halben Menge Ph<sub>3</sub>P und unter Kühlung durchgeführt wurde [10, 63], ergab eine Mischung von  $\beta$ -P<sub>4</sub>S<sub>5</sub>,  $\beta$ -P<sub>4</sub>S<sub>6</sub> und  $\alpha$ -P<sub>4</sub>S<sub>7</sub>. Letzteres wurde durch Lösen der Mischung und anschließende Filtration abgetrennt; das  $\beta$ -P<sub>4</sub>S<sub>5</sub>- $\beta$ -P<sub>4</sub>S<sub>6</sub>-Gemisch konnte jedoch nicht weiter aufgereinigt werden.

Auch andere Syntheserouten wie die Sulfurierung von  $\beta$ -P<sub>4</sub>S<sub>5</sub> mit Ph<sub>3</sub>AsS [61] führten zu Gemischen verschiedener Phosphorsulfide, aus denen  $\beta$ -P<sub>4</sub>S<sub>6</sub> nicht oder nur unzureichend abgetrennt werden konnte, weshalb  $\beta$ -P<sub>4</sub>S<sub>6</sub> nicht phasenrein für die Synthese der Addukte eingesetzt werden konnte.

### $\alpha$ -P<sub>4</sub>S<sub>7</sub>

Das Phosphorsulfid  $\alpha$ -P<sub>4</sub>S<sub>7</sub> (HT oder TT) wurde aus P<sub>4</sub>S<sub>3</sub> und Schwefel bei 300 bis 350 °C in evakuierten Quarzglasampullen dargestellt (typische Ansatzgröße: 1.26 g / 5.7 mmol P<sub>4</sub>S<sub>3</sub> und 0.74 g / 22.9 mmol Schwefel). Die Eigenschaft, daß  $\alpha$ -P<sub>4</sub>S<sub>7</sub> das am schlechtesten in CS<sub>2</sub> lösliche Phosphorsulfid ist, kann für die Aufarbeitung des Produktes genutzt werden. Jeweils eine kleine Menge des gemörserten Rohproduktes wurde in CS<sub>2</sub> gelöst und von dieser Lösung ein NMR-Spektrum angefertigt. Zeigte sich die Lösung frei von Nebenprodukten, wurde  $\alpha$ -P<sub>4</sub>S<sub>7</sub> ohne weitere Reinigungsschritte eingesetzt; traten Nebenprodukte auf, so wurde das Rohprodukt zur Entfernung von anderen Phosphorsulfiden mehrmals mit kleinen Portionen CS<sub>2</sub> gewaschen, filtriert und getrocknet.

### $P_4S_8$

Das als in Lösung sehr instabil beschriebene  $\alpha$ - $P_4S_8$  kann durch die Desulfurierung von  $P_4S_9$  oder  $P_4S_{10}$  mit  $Ph_3P$  in  $CS_2$  dargestellt werden [64, 65].  $P_4S_{10}$  und  $Ph_3P$  wurden im Verhältnis 1 : 2 bei Zimmertemperatur in  $CS_2$  gerührt. Nach einem Tag und nach sieben Tagen wurde jeweils ein  $^{31}P$ -NMR-Spektrum der Reaktionslösung angefertigt. Diese enthielt neben  $Ph_3PS$ ,  $P_4S_{10}$ ,  $P_4S_9$  und  $\alpha$ - $P_4S_7$  auch  $\delta$ - $P_4S_6$ ,  $\beta$ - $P_4S_7$  und  $\delta$ - $P_4S_7$ , allerdings lagen letztere in sehr geringer Konzentration vor und wandelten sich bei längerer Reaktionsdauer in  $\alpha$ - $P_4S_9$  und  $\alpha$ - $P_4S_7$  um.  $\alpha$ - $P_4S_8$  konnte nicht nachgewiesen werden.

Der Versuch zur Darstellung von  $\beta$ - $P_4S_8$  aus  $\beta$ - $P_4S_5$  und  $Ph_3AsS$  in  $CS_2$  nach [11] ergab eine Mischung aus verschiedenen Phosphorsulfiden unterschiedlicher Konzentration ( $P_4S_3$ ,  $\alpha$ - $P_4S_4$ ,  $\alpha$ - $P_4S_5$ ,  $\beta$ - $P_4S_5$ ,  $\beta$ - $P_4S_6$ ,  $\alpha$ - $P_4S_7$ ), allerdings kein  $\beta$ - $P_4S_8$ .

### $P_4S_9$

$P_4S_9$  wurde nach [66] in evakuierten Quarzglasampullen aus Phosphor und Schwefel im Verhältnis 4 : 8.5 durch langsames Aufheizen auf zunächst 150 °C, dann auf 550 °C und anschließendes viertägiges Tempern bei dieser Temperatur dargestellt. Das bei diesem Vorgehen anfallende Nebenprodukt  $\alpha$ - $P_4S_7$  wurde abgetrennt, indem die erhaltene, nahezu farblose Substanz in  $CS_2$  suspendiert und die Lösung filtriert wurde. Farbloses  $P_4S_9$  kristallisierte aus der klaren Lösung bei langsamem Entfernen des Lösungsmittels aus.

Außerdem wurde  $P_4S_9$  nach [6] bzw. [66] aus  $P_4S_{10}$  (2.16 g / 4.8 mmol) und  $Ph_3P$  (1.27 g / 4.8 mmol) zum einen durch mehrwöchiges Tempern bei 200 °C in evakuierten Quarzglasampullen, zum anderen durch mehrstündiges Rühren dieser Edukte in  $CS_2$  dargestellt. Das Nebenprodukt  $Ph_3PS$  wurde durch mehrmaliges Waschen der erhaltenen, gemörserten Substanz mit kaltem  $CHCl_3$  abgetrennt.

Alle Experimente zur Präparation von  $P_4S_9$  führten zu derselben farblosen, kristallinen Verbindung, wie Röntgenaufnahmen an Einkristallen bzw. Röntgenpulveraufnahmen zeigten, siehe Kapitel 7. Alle analog zu den Literaturangaben [66, 78] durchgeführten Versuche zur Darstellung der bislang röntgenographisch charakterisierten  $P_4S_9$ -Phasen „ $P_4S_9$ -II“ und „ $P_4S_9$ -III“ führten nicht zu den gewünschten Ergebnissen.

### $P_4S_{10}$

Das schwefelreichste käfigartige Phosphorsulfid wurde aus den Elementen Phosphor und Schwefel im Verhältnis 4 : 10 durch Erhitzen auf etwa 300 °C dargestellt [4, 6]. Meist wurde für weitere Umsetzungen aber kommerzielles  $P_4S_{10}$  verwendet, welches geringfügig mit  $P_4S_9$  verunreinigt war (röntgenographisch nicht nachweisbar).



## Phosphorsulfidmischungen

Weiterhin wurden Phosphor und Schwefel in den Verhältnissen 4 : 4, 4 : 5 und 4 : 6 bei Temperaturen zwischen 300 und 350 °C in evakuierten Quarzglasampullen wenige Tage getempert und die Ampullen anschließend schnell abgekühlt. Auf diese Weise entstehen Mischungen verschiedener Phosphorsulfide [10, 63], die in Vorversuchen mit Nb<sub>2</sub>Cl<sub>10</sub> bzw. Ta<sub>2</sub>Cl<sub>10</sub> umgesetzt wurden, wodurch zunächst die zum Teil aufwendigen Synthesen der phasenreinen Phosphorsulfide vermieden wurden.

## Phosphorchalkogenidhalogenide

Die Phosphorchalkogenidhalogenide P<sub>4</sub>Ch<sub>3</sub>X<sub>2</sub> (Ch = S, Se; X = Br, I) können aus den Elementen dargestellt werden. Dabei werden weißer oder roter Phosphor, das entsprechende Chalkogen und Halogen entweder in Ampullen erhitzt, oder in einem geeigneten Lösungsmittel (meist CS<sub>2</sub>) bei Zimmertemperatur oder durch Erhitzen unter Rückfluß umgesetzt [79 – 83]. Daneben kann die Darstellung auch aus den Phosphorchalkogeniden P<sub>4</sub>Ch<sub>3</sub> und dem Halogen erfolgen [79, 80, 83 – 85].

Dabei bildet sich zunächst die  $\beta$ -Form des P<sub>4</sub>Ch<sub>3</sub>X<sub>2</sub>-Gerüsts, die sich allerdings in Lösung oder beim Erwärmen rasch in die konstitutionsisomere  $\alpha$ -Form umwandelt [79, 83, 84, 86 – 88] bzw. siehe Kapitel 6.

Die entsprechenden Chloride werden dann durch Halogenaustausch mit einem geeigneten Metallchlorid wie zum Beispiel Silberchlorid [3, 86, 88] oder auch Bismut- oder Quecksilberchlorid [88] erzeugt; auch die Bromide können durch die Umsetzung von Phosphorchalkogenidiodiden mit Metallbromiden bequem erhalten werden.

### $\alpha$ -P<sub>4</sub>S<sub>3</sub>I<sub>2</sub>

Zur Darstellung von  $\alpha$ -P<sub>4</sub>S<sub>3</sub>I<sub>2</sub> wurden roter Phosphor (0.52 g / 16.9 mmol), Schwefel (0.41 g / 12.7 mmol) und Iod (1.07 g / 8.4 mmol) in eine Quarzglasampulle eingewogen, diese abgeschmolzen und etwa eine Woche auf 180 °C erhitzt, anschließend langsam abgekühlt. Das erhaltene orangefarbene Produkt wurde aus CS<sub>2</sub> umkristallisiert. Alternativ wurde  $\alpha$ -P<sub>4</sub>S<sub>3</sub>I<sub>2</sub> aus P<sub>4</sub>S<sub>3</sub> (0.93 g / 4.2 mmol) und Iod (1.07 g / 8.4 mmol) in Quarzglasampullen bei Temperaturen zwischen 170 und 300 °C dargestellt. Überdies erfolgte die Iodierung von P<sub>4</sub>S<sub>3</sub> auch direkt in CS<sub>2</sub>, wozu P<sub>4</sub>S<sub>3</sub> (2.00 g / 9.1 mmol) und Iod (2.31 g / 18.2 mmol) in ca. 50 ml CS<sub>2</sub> einen Tag bei Raumtemperatur gerührt wurden. Das Lösungsmittel wurde anschließend entfernt. Beim Umkristallisieren aus CS<sub>2</sub> fiel jeweils ein orangefarbenes, grobkristallines Produkt an.

### $\alpha$ -P<sub>4</sub>Se<sub>3</sub>Br<sub>2</sub>

Die Darstellung von  $\alpha$ -P<sub>4</sub>Se<sub>3</sub>Br<sub>2</sub> erfolgte in Anlehnung an den in [79] beschriebenen Syntheseweg. Brom (ca. 0.2 ml / 7.8 mmol) wurde in einer Quarzglasampulle eingefroren, P<sub>4</sub>Se<sub>3</sub> (1.20 g / 3.3 mmol) hinzugefügt. Die unter Kühlung evakuierte und abgeschmolzene Ampulle wurde zur Abführung der Reaktionswärme zunächst in ein Eisbad gegeben und später vier Tage auf 80 °C erwärmt, wobei sich bis zu 0.5 mm große, gelbe Kristalle der Verbindung  $\alpha$ -P<sub>4</sub>Se<sub>3</sub>Br<sub>2</sub> bildeten.  $\alpha$ -P<sub>4</sub>Se<sub>3</sub>Br<sub>2</sub> zersetzt sich bei längerer Lagerung an Licht unter Freisetzung von Selen.

### Metallbromide M<sub>2</sub>Br<sub>10</sub> (M = Nb, Ta)

Für Untersuchungen zur Bildung von Adduktverbindungen wurden neben Niob- und Tantalpentachlorid auch die entsprechenden Bromide eingesetzt; diese wurden zuvor aus den Elementen dargestellt [58]. Dazu wurde Brom in einer Quarzglasampulle eingefroren (für Nb<sub>2</sub>Br<sub>10</sub>: ca. 1.3 ml / 25 mmol; für Ta<sub>2</sub>Br<sub>10</sub>: ca. 1.1 ml / 22 mmol), das pulverförmige Metall hinzugefügt (Nb: 0.94 g / 10.2 mmol; Ta: ca. 1.56 g / 8.6 mmol), die Ampullen unter Kühlung evakuiert und abgeschmolzen, anschließend bei 330 °C mehrere Tage getempert. Die erhaltenen Produkte wurden zur Reinigung sublimiert (330 °C / 20 °C). Nb<sub>2</sub>Br<sub>10</sub>-Kristalle sind im Auflicht schwarzgolden und besitzen eine violette Strichfarbe. Ta<sub>2</sub>Br<sub>10</sub> ist tiefgelb bis orangefarben.

## 2.1.3 DARSTELLUNG DER ADDUKTE UND WEITERER QUATERNÄRER VERBINDUNGEN

Die Umsetzung der Phosphorchalkogenide mit den Metallhalogeniden M<sub>2</sub>X<sub>10</sub> (M = Nb, Ta; X = Cl, Br) bzw. TiCl<sub>4</sub> muß unter milden Reaktionsbedingungen stattfinden, da sich viele Phosphorchalkogenide wie erwähnt bei höheren Temperaturen zersetzen. Aus diesem Grund wurde zwar die Umsetzung in Ampullen, hauptsächlich aber die Umsetzung in verschiedenen Lösungsmitteln bei ca. 20 °C bzw. teilweise auch –40°C untersucht.

Für Reaktionen in Lösung kommen nur aprotische Lösungsmittel in Frage, da die eingesetzten Metallhalogenide mit protischen Lösungsmitteln unter Freisetzung von Halogenwasserstoff reagieren.

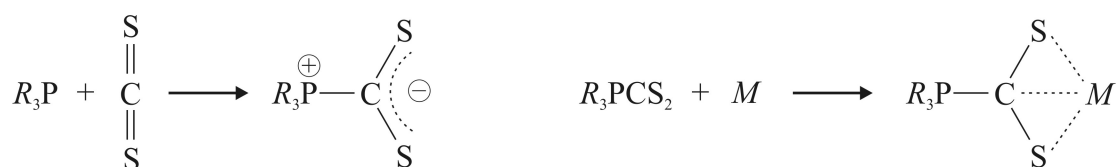
Die Lösungsmittel Dichlormethan (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>), Toluol (C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>) und Schwefelkohlenstoff (CS<sub>2</sub>) wurden auf ihre Eignung für die Darstellung von Phosphorchalkogenid-Metallhalogenid-Adduktverbindungen überprüft, da sowohl die Phosphorchalkogenide als auch die Metallhalo-

genide in diesen Lösungsmitteln jeweils eine ausreichend große Löslichkeit aufweisen und keine Zersetzungsreaktionen auftreten.

Für das Verständnis der Reaktivität der Edukte sollen kurz die Lösungseigenschaften dieser Lösungsmittel betrachtet werden. Denn nicht nur Phosphorchalkogenidkäfige, sondern Lewis-Basen ganz allgemein, also auch elektronenreiche Lösungsmittelmoleküle, stellen potentielle Liganden für solche Lewis-saure Übergangsmetallverbindungen wie die verwendeten Metallhalogenide dar und können Adduktverbindungen mit mehr oder weniger starker Bindung zwischen Metall und Ligandmolekül ausbilden. Reaktionen der Metallhalogenide  $M_2X_{10}$  bzw.  $TiX_4$  ( $M = Nb, Ta$ ;  $X = F, Cl, Br, I$ ) mit Aromaten, Ethern bzw. Thioethern und  $CS_2$  wurden in den vergangenen Jahrzehnten intensiv untersucht [89 – 101].

Im Unterschied zu Chloralkanen, in denen die Metallhalogenidmoleküle  $M_2X_{10}$  in ihrer dimeren Molekülform gelöst sind, treten in aromatischen Lösungsmitteln [96, 97] und Ethern bzw. Thioethern [89 – 95] sowie vermutlich auch in  $CS_2$  [98 – 101]  $MX_5$ -Monomere auf, bei denen die freie Koordinationsstelle der oktaedrischen Komplexe mit einem Lösungsmittelmolekül besetzt wird. Diese Lösungen zeichnen sich durch zum Teil intensive Farben aus.

Weiterhin bilden zum Beispiel auch Phosphane  $R_3P$  mit  $CS_2$  durch einen nucleophilen Angriff des Phosphoratoms am Kohlenstoffatom neutrale Addukte aus. Die Phosphorverbindung muß allerdings relativ basisch sein ( $R = \text{Alkyl}$ ); weniger basische Phosphane wie  $Ph_3P$  formen mit  $CS_2$  keine stabilen Addukte [102, 103]. Diese  $S_2CPR_3$ -Addukt-moleküle können wiederum entweder über ein Schwefelatom ( $\eta^1$ ), als Chelat über beide Schwefelatome ( $\eta^2$ ), oder über eine  $\eta^3$ -Koordination des gesamten  $CS_2$ -Fragmentes an einem Metallkomplex koordinieren [102, 104], Abbildung 2.2.



**Abbildung 2.2.** Links: Schema der Bildung eines  $S_2CPR_3$ -Adduktes. Rechts: Beispiele für Koordinationsmöglichkeiten von  $S_2CPR_3$  am Metallkomplex ( $M$ ) nach [102].

Eine Bildung von stabilen Addukten zwischen Phosphorchalkogenidkäfigen und  $CS_2$ -Molekülen ist zwar auszuschließen, finden sich doch in  $^{13}C$ - bzw.  $^{31}P$ -NMR-Spektren solcher Lösungen keine Hinweise darauf. Allerdings könnten durchaus schnelle Austauschprozesse („fast exchange“) von Adduktbildung und -zerfall auftreten, schließlich sind Phosphorchalkogenide in  $CS_2$  deutlich besser löslich als in anderen Lösungsmitteln.

Darüber hinaus wurde auch die Insertion von CS<sub>2</sub>-Molekülen in M-P-Bindungen von Metallkomplexen mit Phosphorliganden beobachtet [105], wobei auch hier verschiedene Koordinationsmodi realisiert werden können; der Reaktionsmechanismus ist allerdings noch nicht genau bekannt. Solche Insertionsreaktionen könnten auch in den hier betrachteten Systemen stattfinden.

Es ist also davon auszugehen, daß in den untersuchten Reaktionsgemischen verschiedene Arten reaktiver Spezies aus Metallhalogenid-, Lösungsmittel- und Phosphorchalkogenidmolekülen vorhanden waren. Für die Umsetzung in Toluol und besonders in CS<sub>2</sub> wurde von vornherein eine höhere Reaktivität als z. B. in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> erwartet, was sich bei den Untersuchungen auch bestätigte – in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> konnten bisher keine Phosphorchalkogenid-Metallhalogenid-Adduktverbindungen erhalten werden. Ganz allgemein ist der Einfluß des Lösungsmittels auf die Adduktbildung bisher nicht geklärt.

### Darstellung der Käfigaddukte

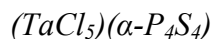
Im Nachfolgenden werden die Versuche zur Darstellung der einzelnen Adduktverbindungen aus den Phosphorchalkogeniden und M<sub>2</sub>X<sub>10</sub> (M = Nb, Ta; X = Cl, Br) bzw. TiX<sub>4</sub> beschrieben. Anschließend wird auf die Umsetzung von Triphenylphosphan und -phosphansulfid mit M<sub>2</sub>Cl<sub>10</sub> eingegangen.

In Anlehnung an die Präparation der Verbindungen (NbCl<sub>5</sub>)<sub>2</sub>(β-P<sub>4</sub>S<sub>4</sub>) und (NbCl<sub>5</sub>)(P<sub>4</sub>Se<sub>3</sub>) [1, 11] wurden die Reaktionen meist in Lösung durchgeführt. In einem typischen Ansatz wurden 0.05 bis 0.50 g Phosphorchalkogenid und die entsprechende Menge M<sub>2</sub>X<sub>10</sub> in molaren Verhältnissen von 1 : 1 oder 2 : 1 eingesetzt. Die pulverförmigen Edukte wurden in Schlenkgefäßen vorgelegt, mit ca. 2 bis 3 ml des jeweiligen Lösungsmittels versetzt und zumeist mit 1 bis 2 ml *n*-Hexan überschichtet (Löslichkeiten der Edukte: siehe [8, 97]). Nach einer gewissen Reaktionszeit wurde jeweils die überstehende Lösung abgetrennt, der feste Rückstand getrocknet und analysiert.

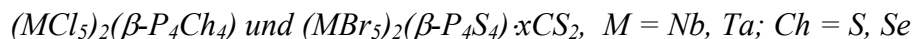
Darüber hinaus wurde auch die lösungsmittelfreie Reaktion der Edukte in Ampullen untersucht, wofür die Edukte in ausgeheizte Quarzglasampullen gefüllt, diese evakuiert, abgeschmolzen und dem jeweils angegebenen Temperaturprogramm unterworfen wurden.

#### (NbCl<sub>5</sub>)(P<sub>4</sub>Se<sub>3</sub>)

Dunkelrotviolette, blockförmige Kristalle von (NbCl<sub>5</sub>)(P<sub>4</sub>Se<sub>3</sub>) können durch Reaktion von P<sub>4</sub>Se<sub>3</sub> und Nb<sub>2</sub>Cl<sub>10</sub> in CS<sub>2</sub> / *n*-Hexan neben den stets ebenfalls gebildeten, gleichfarbigen, säulenförmigen Kristallen von (NbCl<sub>5</sub>)<sub>2</sub>(β-P<sub>4</sub>Se<sub>4</sub>) erhalten werden (siehe unten) [1, 11]. Versuche zur Darstellung der analogen Tantalpentachloridverbindung durch Umsetzung von P<sub>4</sub>Se<sub>3</sub> und Ta<sub>2</sub>Cl<sub>10</sub> führten allerdings nicht zu einem entsprechenden Produkt.



Das Phosphorsulfid  $\alpha$ -P<sub>4</sub>S<sub>4</sub> bildet mit Ta<sub>2</sub>Cl<sub>10</sub> in CS<sub>2</sub> / *n*-Hexan in wenigen Tagen orangefarbene, säulenförmige Kristalle von (TaCl<sub>5</sub>)( $\alpha$ -P<sub>4</sub>S<sub>4</sub>).



Zu vermuten wäre, daß diese Adduktverbindungen analog zu den zuvor beschriebenen aus den Edukten M<sub>2</sub>X<sub>10</sub> und  $\beta$ -P<sub>4</sub>S<sub>4</sub> dargestellt werden können. Da sich  $\beta$ -P<sub>4</sub>S<sub>4</sub> aber in Lösung rasch in andere Phosphorsulfide zersetzt, siehe Abschnitt 2.1.2, und nur in geringen Konzentrationen in Lösung erhalten werden konnte, mußte die Darstellung auf anderen Weg erfolgen.

Blachnik et al. fanden, daß Nb<sub>2</sub>Cl<sub>10</sub> und P<sub>4</sub>S<sub>3</sub> in CS<sub>2</sub> / *n*-Hexan zum Addukt (NbCl<sub>5</sub>)<sub>2</sub>( $\beta$ -P<sub>4</sub>S<sub>4</sub>) reagieren [1, 11]. Eigene Untersuchungen zeigten ebenfalls, daß aus diesen Edukten das Addukt (NbCl<sub>5</sub>)<sub>2</sub>( $\beta$ -P<sub>4</sub>S<sub>4</sub>) dargestellt werden kann. Ebenso konnten die Selenidaddukte (MCl<sub>5</sub>)<sub>2</sub>( $\beta$ -P<sub>4</sub>Se<sub>4</sub>) aus M<sub>2</sub>Cl<sub>10</sub> und P<sub>4</sub>Se<sub>3</sub> bzw. die Bromidaddukte (MBr<sub>5</sub>)<sub>2</sub>( $\beta$ -P<sub>4</sub>S<sub>4</sub>)·xCS<sub>2</sub> aus M<sub>2</sub>Br<sub>10</sub> und P<sub>4</sub>S<sub>3</sub> erhalten werden (M = Nb, Ta). Die Umsetzung von Ta<sub>2</sub>Cl<sub>10</sub> mit P<sub>4</sub>S<sub>3</sub> in Lösung liefert dagegen bei Zimmertemperatur erst nach mehreren Monaten das Addukt (TaCl<sub>5</sub>)<sub>2</sub>( $\beta$ -P<sub>4</sub>S<sub>4</sub>). Einfacher gelingt die Darstellung aus Ta<sub>2</sub>Cl<sub>10</sub> mit P<sub>4</sub>S<sub>3</sub> und wenig Schwefel oder über die Umsetzung von Ta<sub>2</sub>Cl<sub>10</sub> mit einer Phosphorsulfidmischung, siehe oben.

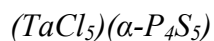
Die Addukte konnten sowohl in CS<sub>2</sub> als auch in Toluol dargestellt werden; sie sind geringfügig in CS<sub>2</sub> löslich. Für die Kristallzucht wurden die Lösungen wiederum mit *n*-Hexan überschichtet. Die erhaltenen Kristalle der Addukte sind säulen- oder nadelförmig, zum Teil sehr groß (Kristalle von maximal 5 mm Länge wurden erhalten) und intensiv farbig: (TaCl<sub>5</sub>)<sub>2</sub>( $\beta$ -P<sub>4</sub>S<sub>4</sub>) weist eine grünlich-gelbe Farbe auf, (TaCl<sub>5</sub>)<sub>2</sub>( $\beta$ -P<sub>4</sub>Se<sub>4</sub>) ist tiefgelb; (NbCl<sub>5</sub>)<sub>2</sub>( $\beta$ -P<sub>4</sub>S<sub>4</sub>) ist orangefarben, (NbCl<sub>5</sub>)<sub>2</sub>( $\beta$ -P<sub>4</sub>Se<sub>4</sub>) dunkelrot. Die Kristalle der Bromidaddukte (TaBr<sub>5</sub>)<sub>2</sub>( $\beta$ -P<sub>4</sub>S<sub>4</sub>)·xCS<sub>2</sub> und (NbBr<sub>5</sub>)<sub>2</sub>( $\beta$ -P<sub>4</sub>S<sub>4</sub>)·xCS<sub>2</sub> sind orangerot bzw. dunkelrot und enthalten CS<sub>2</sub>, weshalb die Isolierung von Einkristallen direkt aus der Lösung erfolgen mußte. Bei längerer Lagerung setzen diese Kristalle CS<sub>2</sub> frei und zerfallen.

Einige Anmerkungen zur durchgeführten Charakterisierung der Produkte sollen an dieser Stelle die Problematik der Adduktdarstellung verdeutlichen.

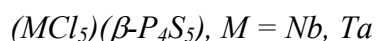
Blachnik et al. konnten das Entstehen der schwefelreicheren Phosphorsulfidspezies bei der Umsetzung von Nb<sub>2</sub>Cl<sub>10</sub> und P<sub>4</sub>S<sub>3</sub> nicht erklären, schlossen aber bereits das Lösungsmittel CS<sub>2</sub> sowie schwefelreichere Verunreinigungen als Schwefelquellen für die Bildung von  $\beta$ -P<sub>4</sub>S<sub>4</sub> aus P<sub>4</sub>S<sub>3</sub> aus.

In eigenen niobhaltigen Ansätzen wurden neben den Adduktkristallen Nebenprodukte gefunden, die das Auftreten einer Reduktion von Niob(V) zu Niob(IV) anzeigen. So enthalten die Bromidansätze  $\text{NbBr}_4$ -Kristalle und größere Mengen halogenierter Spezies wie  $\alpha\text{-P}_4\text{S}_3\text{Br}_2$  und  $\text{PBr}_3$ . In keinem Reaktionsgemisch konnte allerdings freies  $\beta\text{-P}_4\text{S}_4$  nachgewiesen werden. Das Vorhandensein von Phosphorhalogeniden und Phosphorchalkogenidhalogeniden in den Reaktionslösungen deutet auf eine schrittweise Halogenierung und damit einhergehende Spaltung des  $\text{P}_4\text{Ch}_3$ -Käfigs hin. Das dabei unter anderem entstehende  $\beta\text{-P}_4\text{S}_4$  reagiert offenbar direkt mit den in Lösung vorhandenen Metallhalogeniden zu den beobachteten Addukten. Nur aufgrund der Übertragung von Halogenatomen auf die Phosphorchalkogenide und weiterer sich anschließender Reaktionen kann die Bildung der genannten Addukte aus  $\text{P}_4\text{S}_3$  überhaupt erfolgen.

Weiterhin sind die Pentahalogenide des Niob deutlich reaktiver als die entsprechenden Tantalpentahalogenide; auch bei der Umsetzung verschiedener anderer Phosphorsulfide, zum Beispiel  $\alpha\text{-P}_4\text{S}_7$ , oder Phosphorsulfidmischungen werden das  $(\text{NbCl}_5)_2(\beta\text{-P}_4\text{S}_4)$ -Addukt sowie halogenierte Spezies wie  $\text{PCl}_3$  und  $\alpha\text{-P}_4\text{S}_3\text{Cl}_2$  gebildet.

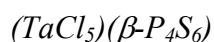


Die Adduktverbindung  $(\text{TaCl}_5)(\alpha\text{-P}_4\text{S}_5)$  wurde bei der Reaktion von  $\alpha\text{-P}_4\text{S}_5$  mit  $\text{Ta}_2\text{Cl}_{10}$  in  $\text{CS}_2$  / *n*-Hexan erhalten, kann aber in großen Mengen auch direkt aus  $\text{P}_4\text{S}_3$ , Schwefel und  $\text{Ta}_2\text{Cl}_{10}$  in  $\text{CS}_2$  dargestellt werden. Darüber hinaus wurden die gelben Kristalle von  $(\text{TaCl}_5)(\alpha\text{-P}_4\text{S}_5)$  auch aus dem Rückstand der Umsetzung von Phosphorsulfidmischungen mit  $\text{Ta}_2\text{Cl}_{10}$  in  $\text{CS}_2$  / *n*-Hexan isoliert.



Die Reaktion von  $\beta\text{-P}_4\text{S}_5$  mit  $\text{M}_2\text{Cl}_{10}$  in  $\text{CS}_2$  / *n*-Hexan lieferte nach wenigen Tagen gelbe, säulenförmige Kristalle von  $(\text{TaCl}_5)(\beta\text{-P}_4\text{S}_5)$  bzw. dunkelrotviolette, polyedrische Kristalle von  $(\text{NbCl}_5)(\beta\text{-P}_4\text{S}_5)$ .

Längere Reaktionszeiten führten zur Zersetzung des Phosphorsulfides; aus der Umsetzung von  $\beta\text{-P}_4\text{S}_5$  mit  $\text{Ta}_2\text{Cl}_{10}$  konnten nach mehreren Wochen ausschließlich Kristalle der Addukte  $(\text{TaCl}_5)_2(\beta\text{-P}_4\text{S}_4)$  und  $(\text{TaCl}_5)(\beta\text{-P}_4\text{S}_6)$  erhalten werden.



Da  $\beta\text{-P}_4\text{S}_6$  nicht phasenrein dargestellt werden konnte, wurden jeweils  $\beta\text{-P}_4\text{S}_6$ -haltige Phosphorsulfidgemische mit  $\text{Ta}_2\text{Cl}_{10}$  in  $\text{CS}_2$  / *n*-Hexan umgesetzt, wobei neben anderen Addukten wie  $(\text{TaCl}_5)_2(\beta\text{-P}_4\text{S}_4)$  oder  $(\text{TaCl}_5)(\alpha\text{-P}_4\text{S}_5)$  auch Kristalle der Verbindung  $(\text{TaCl}_5)(\beta\text{-P}_4\text{S}_6)$  in Form von dünnen, tiefgelben Plättchen erhalten wurden. Wurde nur  $\text{CS}_2$

als Lösungsmittel verwendet und auf das Übersichten mit *n*-Hexan verzichtet, entstand statt kristallinen Produkten oftmals ein glasartiger, dunkelroter Feststoff, der allerdings nicht näher untersucht wurde.

## Darstellung weiterer quaternärer Verbindungen

*Co-Kristallisate*  $(M_2Cl_{10})(P_4S_{10})_2$ ,  $M = Nb, Ta$

$P_4S_{10}$  und  $M_2Cl_{10}$  ( $M = Nb, Ta$ ) bilden in  $CS_2$  / *n*-Hexan keine Adduktverbindungen, sondern Co-Kristallisate mit einem Verhältnis von Metallchlorid zu Phosphorsulfid von 1 : 2. Die Kristalle des Co-Kristallisates  $(Nb_2Cl_{10})(P_4S_{10})_2$  sind rot, die Kristalle der Verbindung  $(Ta_2Cl_{10})(P_4S_{10})_2$  sind grünlich-gelb und rhombenförmig.

$[TaCl_4][PS_2Cl_2]$

Bei der Umsetzung von  $\alpha$ - $P_4S_7$  und  $P_4S_9$  mit  $M_2X_{10}$  ( $M = Nb, Ta$ ;  $X = Cl, Br$ ) bei Temperaturen zwischen 20 und 80 °C in verschiedenen Lösungsmitteln konnte nur zwischen  $\alpha$ - $P_4S_7$  und  $Nb_2Cl_{10}$  eine Reaktion beobachtet werden, wobei sich  $(NbCl_5)_2(\beta$ - $P_4S_4)$  bildete, siehe oben.

Um zu überprüfen, ob eine Adduktbildung von  $\alpha$ - $P_4S_7$  mit  $Ta_2Cl_{10}$  bei höheren Temperaturen stattfindet, wurden  $\alpha$ - $P_4S_7$  (0.24 g / 0.69 mmol) und  $Ta_2Cl_{10}$  (0.26 g / 0.36 mmol) in einer Ampulle schrittweise über sechs Wochen auf 50 °C, 75 °C, 100 °C und schließlich auf 150 °C erwärmt, anschließend mit etwa 0.1 K/min abgekühlt. Die Ampulle enthielt neben den Edukten und einem orangefarbenen, porösen, amorphen Rückstand gelbgrüne, tafelförmige Kristalle der Verbindung  $[TaCl_4][PS_2Cl_2]$ , siehe Kapitel 5. Im Rahmen dieser Arbeit wurden keine Versuche zur systematischen Darstellung dieser Verbindung unternommen.

---

Ferner wurde untersucht, ob in Analogie zu den aus  $\alpha$ - $P_4S_3I_2$  und verschiedenen Übergangsmetallcarbonylen erhaltenen Addukten  $(M(CO)_x)(\alpha$ - $P_4S_3I_2)_y$  [57] bzw. den aus  $\alpha$ - $P_4Ch_3X_2$  ( $Ch = S, Se$ ;  $X = Br, I$ ) und AuI erhaltenen Verbindungen  $(AuI)(\alpha$ - $P_4Ch_3X_2)$  [45] Addukte mit den Metallhalogeniden  $M_2X_{10}$  ( $M = Nb, Ta$ ;  $X = Cl, Br$ ) gebildet werden. Bei der Umsetzung der beschriebenen Phosphorchalkogenidhalogenide mit den Metallhalogeniden in  $CS_2$  / *n*-Hexan bei 20 °C konnten allerdings keine Addukte der genannten Verbindungen nachgewiesen werden. Entweder trat keine erkennbare Reaktion auf, oder es bildeten sich die bekannten Addukte  $(MX_5)_2(\beta$ - $P_4Ch_4)$  und Nebenprodukte wie  $PX_3$  oder  $MX_4$ .

## Titantetrachloridverbindungen

$P_4S_3$ ,  $\beta$ - $P_4S_5$ ,  $\alpha$ - $P_4S_7$  und  $P_4S_{10}$  wurden jeweils mit  $TiCl_4$  sowohl in  $CS_2$  / *n*-Hexan als auch in  $CH_2Cl_2$  sowie lösungsmittelfrei in Ampullen umgesetzt.

$TiCl_4$  wurde dazu im jeweiligen Lösungsmittel gelöst (ca. 1.2 ml / 10.93 mmol in 10 ml Lösungsmittel);  $P_4S_3$  (0.58 g / 2.64 mmol),  $\beta$ - $P_4S_5$  (0.75 g / 2.64 mmol),  $\alpha$ - $P_4S_7$  (0.92 g / 2.64 mmol) bzw.  $P_4S_{10}$  (1.17 g / 2.64 mmol) wurden in Schlenkgefäße gefüllt, mit ca. 1 bis 2 ml des Lösungsmittels und 2.6 ml der  $TiCl_4$ -Lösungsmittel-Mischung versetzt und mit 1 ml *n*-Hexan überschichtet. Die überstehenden Lösungen färbten sich tiefgelb bis hellrot. Innerhalb mehrerer Tage bildeten sich bei den Umsetzungen von  $P_4S_{10}$  mit  $TiCl_4$  rote, rhombische Kristalle der Verbindung  $[(TiCl_2)(1,3-P_2S_8)]_2$ , die stark mit  $P_4S_{10}$ -Kristallen verwachsen waren. Unter den gewählten Bedingungen konnten keine weiteren Verbindungen in ausreichend großen Kristallen erhalten werden.

Weiterhin wurden  $P_4S_3$  (0.58 g / 2.64 mmol) bzw.  $P_4S_{10}$  (1.17 g / 2.64 mmol)  $TiCl_4$  (1.0 ml / 9.11 mmol) in unter Kühlung evakuierten Quarzglasampullen mehrere Tage auf 100 °C erhitzt, anschließend langsam abgekühlt (0.1 K/min). Die  $P_4S_3$ - $TiCl_4$ -Ampulle enthielt ausschließlich die Edukte; in der  $P_4S_{10}$ - $TiCl_4$ -Ampulle hatte sich eine größere Menge feines, orangerotes Pulver gebildet. Letztere wurde weitere fünf Tage bei 100 °C getempert, wobei nur die Menge an farbloser Flüssigkeit in der Ampulle zunahm. Aus dem Reaktionsgemisch konnten keine geeigneten Kristalle isoliert werden; es ist aber durchaus möglich, daß es sich bei der gebildeten roten Substanz ebenfalls um die Verbindung  $[(TiCl_2)(1,3-P_2S_8)]_2$  handelt.  $^{31}P$ -NMR-Spektren der Lösungen zeigen zahlreiche Signale im Bereich von ca. 30 ppm bis 140 ppm, die auf verschiedene Zersetzungs- bzw. Chlorierungsprodukte des  $P_4S_{10}$ -Käfigs hindeuten, siehe zum Beispiel [106, 107, 108].

## Triphenylphosphanaddukte $(MCl_5)(Ph_3P)$ und $(MCl_5)(Ph_3PS)$ , $M = Nb, Ta$

Auch Phosphane und Phosphanchalkogenide sind Lewis-Basen und stellen potentielle Liganden für Addukte mit den betrachteten Metallhalogeniden dar. So sind unter anderen die Verbindungen  $(MCl_5)(R_3P)$  bzw.  $(MCl_5)(R_3PCh)$  ( $M = Nb, Ta$ ;  $Ch = O, S, Se$ ) bekannt [109 – 114], aber zumeist nur unzureichend strukturell charakterisiert; bislang wurde nur über die Kristallstruktur der Verbindung  $(NbCl_5)(Ph_3PS)$  berichtet [109].

Die Adduktverbindungen  $(MCl_5)(Ph_3P)$  bzw.  $(MCl_5)(Ph_3PS)$  wurden zu Vergleichszwecken dargestellt und röntgenographisch sowie schwingungsspektroskopisch charakterisiert. Die Darstellung erfolgte aus  $Ph_3P$  bzw.  $Ph_3PS$  und den Metallchloriden in  $CH_2Cl_2$  bzw.  $CS_2$  nach [109] bzw. [112]:

$Ph_3PS$  (0.20 g / 0.68 mmol) sowie  $Nb_2Cl_{10}$  (0.09 g / 0.17 mmol) oder  $Ta_2Cl_{10}$  (0.15 g / 0.21 mmol) wurden bei ca. 20 °C mit  $CS_2$  oder  $CH_2Cl_2$  versetzt und mit *n*-Hexan überschichtet.



Nach wenigen Tagen wurden aus den Ansätzen signalrote Kristalle der Verbindung  $(\text{NbCl}_5)(\text{Ph}_3\text{PS})$  bzw. hellgelbe Kristalle der Verbindung  $(\text{TaCl}_5)(\text{Ph}_3\text{PS})$  isoliert.

Die Darstellung der Triphenylphosphanaddukte mußte unter Kühlung erfolgen, da bei 20 °C bereits nach kurzer Zeit die Bildung einer tiefroten bis schwarzen, glasartigen Masse eintrat.  $\text{Ph}_3\text{P}$  (0.20 g / 0.76 mmol) und  $\text{Nb}_2\text{Cl}_{10}$  (0.21 g / 0.38 mmol) oder  $\text{Ta}_2\text{Cl}_{10}$  (0.27 g / 0.38 mmol) wurden bei –40 °C mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  versetzt und einige Tage bei dieser Temperatur belassen, wobei sich orangefarbene Kristalle von  $(\text{TaCl}_5)(\text{Ph}_3\text{P})$  bzw. tiefrote Kristalle von  $(\text{NbCl}_5)(\text{Ph}_3\text{P})$  bildeten.

## 2.2 CHARAKTERISIERUNG

Die eingesetzten Edukte und die Reaktionsprodukte wurden mittels Röntgendiffraktometrie an pulverförmigen und einkristallinen Proben und NMR-Spektroskopie an Lösungen untersucht. Die Kristallstrukturen der in dieser Arbeit vorgestellten Verbindungen wurden anhand von Röntgenbeugungsdaten bestimmt, teilweise wurden außerdem mit Hilfe der Ramanspektroskopie sowie der NMR-Spektroskopie an Lösungen und an kristallinen Proben zusätzliche Strukturinformationen gesammelt.

### 2.2.1 RÖNTGENOGRAPHIE

#### Pulverdiffraktometrie

Röntgenpulverdiffraktogramme von feinpulvrigen Proben wurden an einem Pulverdiffraktometer *STADI P* (Stoe & Cie, ausgestattet mit einem Germaniumchromator) bei ca. 20 °C mit  $\text{CuK}_{\alpha 1}$ -Strahlung ( $\lambda = 1.54051 \text{ \AA}$ ) aufgenommen. Die Sammlung der Reflexintensitäten erfolgt dabei in Transmissionsstellung an einem linearen, ortssensitiven Detektor (*linear PSD*). Weniger empfindliche Proben wurden auf Flachbettträgern präpariert, indem sie unter Schutzgas in einer dünnen Schicht mit wenig Siliconpaste zwischen zwei Acetatfolien fixiert wurden; die Messung mußte dann direkt im Anschluß erfolgen, da eine deutliche Zersetzung der meisten Proben bereits nach wenigen Stunden sichtbar war. Empfindlichere Proben wurden in Glaskapillaren vermessen.

Die erhaltenen Pulverdiffraktogramme wurden mit dem Programm *WinXPOW* [A] ausgewertet, wobei in erster Linie die Zusammensetzung der Phasengemische untersucht wurde.

#### Einkristallstrukturanalyse

Alle zu untersuchenden Einkristalle wurden unter Schutzgas in perfluoriertem Polyether aussortiert, mit Zweikomponentenklebstoff jeweils an einem dünnen Glasfaden fixiert und an diesem in eine Glaskapillare gebracht. Die verschlossenen Kapillaren wurden für die Messungen mit Siegelack in Messingstiften fixiert und am Goniometerkopf befestigt.

Anhand von Buerger-Präzessionsaufnahmen, die mit Hilfe einer Präzessionskamera (R. Huber Diffraktionstechnik) angefertigt wurden, erfolgte die Auswahl von Kristallen für die Datensammlung am Einkristalldiffraktometer.

Der Großteil der Einkristalldatensammlungen wurde an einem Bildplattendiffraktometer *IPDS-I* (Stoe & Cie) durchgeführt. Die Datensammlung eines Kristalls der Verbindung

(NbCl<sub>5</sub>)<sub>2</sub>(β-P<sub>4</sub>Se<sub>4</sub>), Abschnitt 3.2, erfolgte an einem Bildplattendiffraktometer *IPDS-II* (Stoe & Cie), die Datensammlung eines (Nb<sub>2</sub>Cl<sub>10</sub>)(P<sub>4</sub>S<sub>10</sub>)<sub>2</sub>-Kristalls, Abschnitt 4.1, an einem Vierkreisdiffraktometer *Xcalibur S* (Oxford Diffraction), die Datensammlung eines Kristall der Verbindung [(TiCl<sub>2</sub>)(1,3-P<sub>2</sub>S<sub>8</sub>)]<sub>2</sub>, Abschnitt 5.2, an einem Vierkreisdiffraktometer *Gemini R* (Oxford Diffraction). Alle Diffraktometer sind mit Graphitmonochromatoren ausgestattet. Die Messungen erfolgten meist unter Verwendung von MoK<sub>α</sub>-Strahlung ( $\lambda = 0.7107 \text{ \AA}$ ), in wenigen Fällen auch unter Verwendung von CuK<sub>α</sub>-Strahlung ( $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$ ).

Datenreduktion, Lorentz- und Polarisationsfaktorkorrekturen erfolgten bei Datensammlungen an Bildplattendiffraktometern *IPDS-I* und *IPDS-II* mit Hilfe des Programmpakets *XArea* [B]; die Ermittlung der Elementarzelle sowie die Integration der Reflexintensitäten wurden ebenfalls mit diesem Programm durchgeführt. Zur Bestimmung der Raumgruppensymmetrie wurde die systematischen Reflektionsbedingungen mit dem Programm *XPREP* analysiert [C]. In vielen Fällen wurden außerdem die Schichten des reziproken Raums untersucht, die mit den im Programmpaket *XArea* enthaltenen Programmen *BuildSpace* 1.23 und *ViewSpace* 1.07 berechnet und visualisiert wurden. Die Absorptionskorrektur der Datensätze erfolgte mit den Programmen *X-RED* [D] und *X-SHAPE* [E] numerisch anhand der Kristallgestalt, die mit Hilfe der jeweils diffraktometereigenen Video-CCD-Kamera ermittelt wurde [F] und bei Vorliegen eines nicht-triklinen Kristallsystems anschließend zusätzlich auf der Grundlage von Sätzen symmetrieäquivalenter Reflexe optimiert wurde.

Die an den Vierkreisdiffraktometern *Xcalibur S* und *Gemini R* erhaltenen Daten wurden mit den Programmen *CrysAlis* bzw. *CrysAlis<sup>Pro</sup>* [G] und [H] reduziert, Lorentz- und Polarisationsfaktoren korrigiert und die Datensätze entsprechend weiter bearbeitet.

Die Kristallstrukturen wurden mit dem Programmpaket *SHELX-97* bestimmt [J]; zur Lösung der Kristallstrukturen mit Direkten Methoden diente dabei das Programm *SHELXS-97*, zur Verfeinerung nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate das Programm *SHELXL-97*; verfeinert wurde gegen  $F_o^2$ . Die bei den Kristallstrukturverfeinerungen erhaltenen Gütewerte werden in Kapitel 11 definiert und sind in den entsprechenden Tabellen im Anhang sowie in den einzelnen Kapiteln zu den vorgestellten Verbindungen angegeben.

Die Kristallstrukturen wurden weiterhin mit dem Programmpaket *PLATON* [K] analysiert. Die Visualisierung der Molekül- und Kristallstrukturen erfolgte mit dem Programm *Endeavour* [L].

#### *Anmerkungen zur Librationskorrektur*

Aus den durchgeführten Einkristallstrukturanalysen ging hervor, daß alle untersuchten Verbindungen aus verhältnismäßig kleinen Molekülen aufgebaut sind. Die meisten Moleküle oder zumindest Molekülteile besitzen zudem eine eher kompakte ring- oder käfigförmige

Gestalt. An dieser Stelle soll deshalb die Notwendigkeit einer Librationskorrektur für dergestaltige Moleküle diskutiert werden.

Ist ein Molekül beispielsweise annähernd kugelförmig, so setzt dies voraus, daß die Atome untereinander zu einem relativ starren Körper verknüpft sind. Die thermischen Schwingungen der Atome dieses Körpers gegeneinander sind also vergleichsweise gering und können gegenüber der Schwingung des gesamten Körpers als starrem Gebilde für die Beschreibung der thermischen Auslenkungsparameter  $U_{ij}$  in erster Näherung vernachlässigt werden. Bei der Kristallstrukturverfeinerung werden diese Auslenkungsparameter aber als unabhängige Variablen behandelt; beinhaltet der Kristall allerdings mehr oder weniger starre Anordnungen von Atomen, führen die Rotations- und Translationsoszillationen des Moleküls zu teilweise starken Korrelationen der  $U_{ij}$ -Parameter dieser Atome. Aufgrund der Libration des gesamten Moleküls werden die Elektronendichtemaxima näher am Drehzentrum gefunden werden als sie sich tatsächlich befinden, wodurch insgesamt zu kurze Bindungslängen resultieren. Eine Librationskorrektur der Daten liefert realistischere Werte für diese Bindungslängen [115].

Von *Cruickshank* [116] wurde für eine solche Korrektur folgender Ansatz gewählt: Statt symmetrischer Tensoren  $\mathbf{U}$ , welche die Schwingungen jedes Atoms in einem anisotropen harmonischen Potentialfeld beschreiben und sechs unabhängige Komponenten  $U_{ij}$  enthalten, wird die Bewegung in der Näherung des starren Körpers für alle Atome eines Moleküls durch insgesamt zwei symmetrische Tensoren mit je sechs unabhängigen Komponenten ausgedrückt. Dabei beschreibt ein Tensor  $\mathbf{L}$  die Winkelbewegung, d. h. die Rotation, Oszillation oder auch Libration um den Molekülmasseschwerpunkt, der andere Tensor  $\mathbf{T}$  den Anteil der Translation des Schwerpunktes bei dieser Schwingungsbewegung. Die  $\mathbf{T}$ - und  $\mathbf{L}$ -Koeffizienten müssen durch Anpassung nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate dieser unbekannten Werte an die experimentellen  $U_{ij}$ -Werte ermittelt werden.

*Schomaker* und *Trueblood* erweiterten diesen Ansatz [117], denn die Annahme, daß sich  $\mathbf{U}$  nur aus einem Translationsanteil  $\mathbf{T}$  und einem Librationsanteil  $\mathbf{L}$  zusammensetzt, ist nicht angebracht, wenn die Librationsachsen sich nicht schneiden. Dann wird ein zusätzlicher Tensor  $\mathbf{S}$  benötigt, der im allgemeinen Fall acht unabhängige Komponenten besitzt und die mittlere quadratische Korrelation zwischen Translation und Libration darstellt.

Die aus der Einkristallstrukturverfeinerung erhaltenen anisotropen Schwingungsparameter  $U_{ij}$  werden dann einer solchen **TLS**-Analyse unterzogen. Die Daten werden zunächst auf die Zulässigkeit einer Behandlung des betrachteten Moleküls als starrer Körper zum Beispiel mit dem „Hirshfeld-Test“ [118] überprüft (aneinander gebundene Atome sollten entlang der Bindungsachse ähnliche mittlere Schwingungsamplituden aufweisen). Die Koeffizienten der genannten Tensoren werden ermittelt und Lageparameter sowie Bindungslängen der Atome anhand der berechneten Auslenkungsparameter entsprechend korrigiert. Dies kann unter anderem mit dem Programm *THMA14* [M] erfolgen, welches im Programmpaket *WinGX* [119, N] integriert ist.

Anzumerken ist, daß interne Molekülbewegungen die Näherung des starren Körpers ungültig machen können. Meist ist die Handhabung dann kaum noch in der beschriebenen Form möglich, es sei denn, es handelt sich um spezielle Bewegungen einzelner Molekülgruppen („attached rigid groups“) [120]. Im Programm *THMA14* können solche Gruppen zusätzlich angegeben werden. Die Beschreibung kann nun durch die üblichen Beiträge des starren Körpers plus eines zusätzlichen Anteils nicht-starrer Bewegung erfolgen.

Auch die Bewegung der Phosphorchalkogenidmoleküle kann aufgrund des käfigartigen Aufbaus in erster Näherung als eine solche „rigid-body motion“, also als die Bewegung eines starren Körpers angesehen werden. Für einzelne Phosphorchalkogenkäfige wurde eine solche Librationsanalyse bereits durchgeführt [121, 122]. Die berechneten Korrekturwerte für die Bindungslängen lagen im Bereich der aus den Einkristalldaten erhaltenen dreifachen Standardabweichungen für diese Bindungslängen, weshalb die Durchführung einer Librationskorrektur in diesen Fällen als nicht zwingend notwendig erachtet wurde.

Von mehreren Molekülen der in eigenen Versuchen erhaltenen Phosphorsulfide und Phosphorsulfidaddukte wurde eine ebensolche Analyse der thermischen Auslenkungsparameter mit *THMA14* [M] durchgeführt. Zum einen wurde jeweils das gesamte Molekül als starrer Körper behandelt, zum anderen wurde die Metallhalogenideinheit auch als „attached rigid group“ mit zusätzlicher Rotationsmöglichkeit eingeführt. Die Korrekturwerte unterscheiden sich für beide Vorgehensweisen jeweils kaum und betragen etwa 0.001 bis 0.010 Å, liegen also auch hier kaum oberhalb des Bereiches der dreifachen Standardabweichungen für die ermittelten Bindungslängen. Die durch die Koordination der Metallhalogenideinheit hervorgerufenen Änderungen der Bindungslängen, die in Kapitel 3 diskutiert werden, sind für unkorrigierte und librationskorrigierte Werte nahezu gleich. Auf eine Angabe der librationskorrigierten Daten wurde deshalb in allen Fällen verzichtet.

## 2.2.2 NMR-SPEKTROSKOPIE

Phosphorchalkogenide können leicht anhand ihrer chemischen Verschiebungen im  $^{31}\text{P}$ -Lösungs-NMR-Spektrum identifiziert bzw. unterschieden werden. Edukte, Produkte und Reaktionsgemische, die sich aufgrund ihrer Konsistenz oftmals schlecht röntgenographisch charakterisieren ließen, wurden deshalb meist – soweit löslich – mittels Lösungs-NMR-Spektroskopie analysiert. Von nahezu allen zu untersuchenden Lösungen wurden  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren angefertigt. Die Reinheit des dargestellten Eduktes  $[(\text{CH}_3)_3\text{Sn}]_2\text{S}$  wurde anhand von  $^{13}\text{C}$ - und  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren überprüft. In den meisten Fällen diente  $\text{CS}_2$  als Lösungsmittel, teilweise wurde auch Toluol oder  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  verwendet, wobei dann Deuterotoluol bzw.  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  als Lock-Substanzen zugegeben wurden. Etwa 0.8 ml der zu analysierenden, konzentrierten Lösung wurden unter Schutzgas in ein NMR-Röhrchen gefüllt. Die NMR-Spektren der Lösungen wurden bei 20 °C an einem *Avance400* Gerät (Bruker BioSpin GmbH) mit einer

Magnetfeldstärke von 9.395 T aufgenommen. Die chemischen Verschiebungen sind in der  $\delta$ -Skala in ppm angegeben und beziehen sich auf den für den jeweils untersuchten Kern verwendeten externen Standard. Bei den  $^{13}\text{C}$ - und  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren diente dazu eine Lösung von Tetramethylsilan TMS im entsprechenden Lösungsmittel, für die Aufnahme von  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren wurde 85-prozentige Phosphorsäure verwendet. Die Radiofrequenzen der untersuchten Kerne der Referenzsubstanzen betragen:  $^1\text{H}$  (TMS): 400.13 MHz;  $^{13}\text{C}$  (TMS): 100.577 MHz;  $^{31}\text{P}$  ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ): 161,976 MHz. Messungen von  $\text{CS}_2$ -Lösungen wurden für Werte in  $\text{CHCl}_3$  referenziert. Die NMR-Daten wurden mit dem Programm *ID WIN-NMR* [O] ausgewertet.

Für die Aufnahme von Spektren der Adduktverbindungen wurden einzelne Kristalle aus den getrockneten Produktgemischen aussortiert und gemörsert. Für Lösungs-NMR-Spektren wurden die Substanzen mit  $\text{CS}_2$  versetzt und weiter verfahren wie beschrieben. Die Adduktlösungen sind extrem feuchtigkeitsempfindlich.

Festkörper-MAS-NMR-Spektren wurden von Proben aufgenommen, die jeweils zuvor zu einem feinen Pulver verrieben und in einen Zirkondioxid-MAS-Rotor mit einem Durchmesser von 2.5 mm gefüllt wurden. Die Messungen erfolgten – ebenfalls unter Ausschluß von Feuchtigkeit – bei ca. 20 °C an einem Festkörper-NMR-Spektrometer *Avance300* (Bruker BioSpin GmbH) mit einer Magnetfeldstärke von 7.05 T (121.495 MHz  $^{31}\text{P}$ -Frequenz), die MAS-Rotationsfrequenz betrug 25 kHz. Die chemischen Verschiebungen beziehen sich auf festes  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ , welches wiederum mit 85-prozentiger, wäßriger Phosphorsäurelösung referenziert wurde ( $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ :  $\delta$  ( $^{31}\text{P}$ ) = 3.2 ppm). Die Auswertung der Spektren erfolgte mit dem Programm *XWin-NMR* [P].

### 2.2.3 SCHWINGUNGSSPEKTROSKOPIE

Ramanspektren von zuvor röntgenographisch untersuchten Kristallen der entsprechenden Verbindungen wurden mit einem *LabRam010*-Spektrometer (Jobin Yvon; Notchfilter-Gerät mit einer Spektrometerstufe) in Rückstreugeometrie bei ca. 20 °C aufgenommen. Das Gerät ist u.a. mit einem He-Ne-Laser mit einer Anregungswellenlänge  $\lambda = 632.817$  nm sowie einem Ar-Laser mit einer Anregungswellenlänge von  $\lambda = 487.987$  nm ausgestattet. Die Datensammlung erfolgt über einen hinter der Spektrometerstufe befindlichen CCD-Detektor. Es wurden jeweils mehrere Spektren bei verschiedenen Orientierungen der Kristalle zum Laserstrahl aufgenommen um zu überprüfen, wie sich die Intensität der Moden dabei verändert. Die aufgeführten Spektren der vorgestellten Verbindungen zeigen im untersuchten Wellenzahlbereich jeweils die höchsten Ramanintensitäten.

Bei den tieffarbig-niobhaltigen Verbindungen war das  $I / \sigma(I)$  Verhältnis sehr gering, so daß keine aussagekräftigen Spektren erhalten wurden.

#### 2.2.4 THERMISCHE ANALYSE

Von dem im Rahmen dieser Arbeit synthetisierten und strukturell charakterisierten Phosphorsulfid  $\text{P}_4\text{S}_9$  wurde eine thermische Analyse (DSC – differential scanning calorimetry) an einem *Mettler Toledo DSC 30* Gerät durchgeführt. Dazu wurden ca. 5.48 mg (13.3  $\mu\text{mol}$ ) feinpulvrige Probe in einem Aluminiumtiegel mit Deckel mit einer Heizrate von 10 K/min auf 350 °C geheizt, danach mit derselben Rate wieder auf 25 °C abgekühlt. Als Referenz diente ein leerer Tiegel.

## 2.3 *ab initio* RECHNUNGEN

Für ein tieferes Verständnis der Bindungssituation in den Adduktmolekülen wurden von *D. Schemmel*, Arbeitskreis Prof. *M. Schütz* (Institut für Theoretische Chemie, Universität Regensburg), quantenchemische *ab initio* Rechnungen für die Moleküle  $\alpha$ -P<sub>4</sub>S<sub>4</sub>,  $\alpha$ -P<sub>4</sub>S<sub>5</sub>,  $\beta$ -P<sub>4</sub>S<sub>5</sub>,  $\beta$ -P<sub>4</sub>S<sub>6</sub> und verschiedene Koordinationsvarianten der Adduktmoleküle (TaCl<sub>5</sub>)( $\alpha$ -P<sub>4</sub>S<sub>4</sub>), (TaCl<sub>5</sub>)( $\alpha$ -P<sub>4</sub>S<sub>5</sub>), (TaCl<sub>5</sub>)( $\beta$ -P<sub>4</sub>S<sub>5</sub>), (TaCl<sub>5</sub>)( $\beta$ -P<sub>4</sub>S<sub>6</sub>) sowie (TaCl<sub>5</sub>)(P<sub>4</sub>S<sub>3</sub>) durchgeführt.

Die *ab initio* Rechnungen erfolgten auf dem Niveau der lokalen *Møller-Plesset*-Störungstheorie 2. Ordnung (lokale MP2, LMP2) [123], unter Verwendung der Dichtefitting-(DF)-Approximation für die 2-Elektronen-Integrale [124, 125]. Es wurde der Programmcode des *MOLPRO* Programmpakets [Q] verwendet. Da die LMP2-Methode schon von der Konzeption her nahezu den ganzen Basissatzsuperpositionsfehler (BSSE) vermeidet [126], ist eine Counterpoisekorrektur für den LMP2-Gradienten nicht notwendig.

Für die Beschreibung der Tantalatome wurde das quasirelativistische Stuttgart/Köln-ECP60MWB-Pseudopotential für die Ta<sup>13+</sup>-Kernorbitale verwendet, zusammen mit dem zugehörigen (8s7p6d2f1g)/[6s5p3d2f1g]-AO-Basissatz [127, 128]. Für die restliche Atome wurden die korrelationskonsistenten aug-cc-pVXZ-AO-Basissätze von *Dunning* [129, 130] verwendet ( $X = D$  für die Geometrieoptimierungen,  $X = T$  für die Singlepointrechnungen). Als Fitbasissatz für die DF-Näherung wurden die Hilfsbasissätze zu den für DF-MP2 [131] optimierten aug-cc-pVXZ-AO-Basissätzen für die MP2-Komponente der Energie und des Gradienten verwendet, wohingegen für den *Hartree-Fock*-Teil die JK-Fittingbasissätze von *Weigend* [132] für die cc-pV( $X+1$ )Z-AO-Basissätze verwendet wurden. Da für das Pseudopotential und den zugehörigen AO-Basissatz für Tantal keine optimierten Auxiliarbasissätze zur Verfügung stehen, wurden die zugehörigen Hilfsbasissätze des QZVPP-AO-Basissatzes [133] verwendet, welche ausreichend groß erschienen.

Es wurden lokale Orbitale für den besetzten Raum durch das Verfahren von *Pipek* und *Mezey* [134] gebildet. Die Domänen für den virtuellen Raum wurden mit der Prozedur von *Boughton* und *Pulay* [135] bestimmt, mit einem Auswahlkriterium von 0.980 für  $X = D$  und 0.985 für  $X = T$ . Für alle Rechnungen wurden die Paardomänen auf alle direkt angrenzenden Atome ausgedehnt um den Korrelationsraum der Elektronen in angemessener Weise einzugrenzen. Die Wechselwirkungsenergien wurden counterpoise-korrigiert [136], um den BSSE auf *Hartree-Fock*-Niveau zu eliminieren, und berücksichtigen die Relaxationsenergie der Fragmente [137].



Die Wechselwirkungs-, Relaxations- und Dissoziationsenergien für eine Bildung aus den Fragmenten  $\text{P}_4\text{S}_x$  und  $\text{TaCl}_5$  wurden für die Addukte in der experimentell beobachteten Koordinationsweise und zusätzlich für verschiedene alternative Verknüpfungsvarianten berechnet.

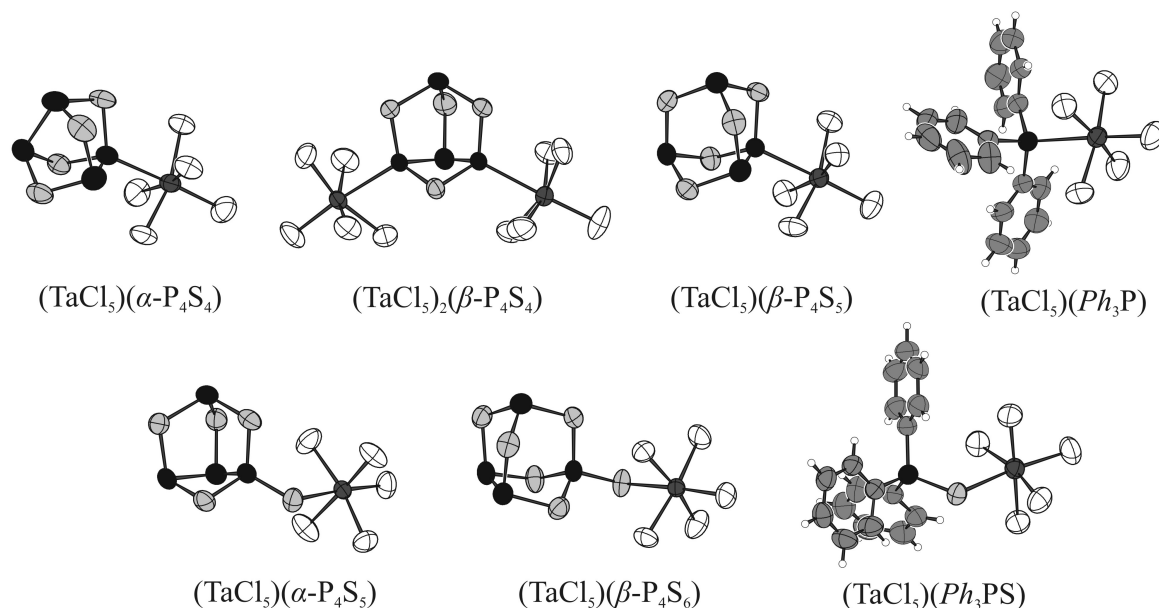
Die aus den Geometrieoptimierungen erhaltenen Bindungslängen und Bindungswinkel sowie die Unterschiede der Dissoziationsenergien bzw. der Gesamtenergien der verschiedenen Koordinationsvarianten eines Käfigs werden in Kapitel 3 diskutiert und sind im Anhang in den Tabellen A.2.1 bis A.2.5 zusammengefaßt.

Eine harmonische Normalkoordinatenanalyse wurde mit dem TUBOMOLE Programmpaket [R, 138] unter Verwendung der Dichtefunktionaltheorie (DFT) mit dem B3LYP-Austauschkorrelationsfunktional [139] und dem def-TZVP-Basissatz [140] sowie dem oben genannten Pseudopotential für Tantal durchgeführt.

### 3 ADDUKTE

#### Allgemeine Anmerkungen

Dieses Kapitel umfaßt die Strukturdiskussionen der dargestellten Adduktverbindungen verschiedener Phosphorchalkogenide sowie Triphenylphosphan und Triphenylphosphansulfid mit Metallhalogeniden  $M_2X_{10}$  ( $M = \text{Nb, Ta}$  und  $X = \text{Cl, Br}$ ).



**Abbildung 3.0.** Moleküle der in Kapitel 3 vorgestellten Adduktverbindungen.

Phosphorchalkogenidkäfige zeigen ein vielseitiges Koordinationsverhalten gegenüber Niob- und Tantalpentahalogeniden. Die Kristallstrukturuntersuchungen an Adduktverbindungen zeigen, daß Phosphorchalkogenidkäfige unterschiedlicher Konstitution und Zusammensetzung, nämlich  $\alpha\text{-P}_4\text{S}_4$ ,  $\beta\text{-P}_4\text{S}_4$ ,  $\beta\text{-P}_4\text{Se}_4$ ,  $\alpha\text{-P}_4\text{S}_5$ ,  $\beta\text{-P}_4\text{S}_5$  und  $\beta\text{-P}_4\text{S}_6$ , an den Pentahalogeniden von Tantal und zum Teil auch Niob in ihrer monomeren Form  $\text{MX}_5$  koordinieren können, wobei vor allem  $\text{TaCl}_5$  zahlreiche Addukte bildet. Die Bindung wird entweder zwischen einem terminalen Schwefelatom oder – bei Nichtvorhandensein eines solchen – zwischen einem Phosphoratom des Käfigs und dem Metallatom ausgebildet. Letztere Koordinationsvariante wird nur von Phosphoratomen realisiert, welche an weitere Phosphoratom gebunden sind und nicht ausschließlich Schwefelatome als Bindungspartner besitzen. Neben der Evaluierung der Käfigkoordination war es ein weiteres Ziel der Untersuchungen, die Bindungsverhältnisse der ungebundenen Phosphorchalkogenidkäfige mit denen der Metallhalogenid-koordinierten Käfige zu vergleichen. Zusätzlich zu den Ergebnissen der Kristallstrukturuntersuchungen wurden schwingungs- und zum Teil NMR-spektroskopische

Daten herangezogen bzw. die experimentell bestimmten Atomabstände den Ergebnissen der quantenchemischen Rechnungen gegenüber gestellt. Insgesamt handelt es sich zwar um kleine Veränderungen in den Käfigen, für die die röntgenographisch ermittelten Strukturparameter nur teilweise signifikant sind; quantenchemische Rechnungen führen aber zu sehr ähnlichen Ergebnissen und bestätigen den beobachteten Trend.

Schließlich wurden Triphenylphosphan- und Triphenylphosphansulfidaddukte als Referenzverbindungen dargestellt und strukturell charakterisiert, um mit diesen Daten Vergleichswerte für die Strukturuntersuchungen an den Phosphorchalkogenidaddukten zu erhalten.

## Anmerkungen zur Spektroskopie an den Addukten

### *Ramanspektroskopie*

Die geringfügigen Veränderungen der Bindungslängen innerhalb der Käfigmoleküle durch Koordination von Metallhalogenideinheiten sollten auch in den Schwingungsspektren nachvollzogen werden können, da mit der Längenveränderung einer kovalenten Bindung eine Veränderung der Kraftkonstante für diese Bindung und damit eine Veränderung der entsprechenden Schwingungsfrequenz einhergeht. In IR- oder Raman-Spektren sollten diese Veränderungen grundsätzlich v. a. an den Verschiebungen der von den Streckschwingungen hervorgerufenen Banden nachzuvollziehen sein. Dies wurde beispielsweise für die  $P_4S_3$ -Ag-Komplexe diskutiert [36], siehe Kapitel 1. Für eine solche Analyse der Adduktschwingungsfrequenzen muß allerdings vorausgesetzt werden, daß die Metallhalogenid- und die Käfigeinheiten relativ unabhängige Schwingungsbewegungen ausführen, was in erster Näherung auch der Fall ist: Ramanspektren von Adduktverbindungen aus monomerem Niob- und Tantalchlorid bzw. anderen Metallhalogeniden und verschiedenen Lewis-basischen Lösungsmittelmolekülen wurden verglichen [141]; dabei zeigte sich, daß beim Vorhandensein von verhältnismäßig schweren Atomen wie Niob oder Tantal die kinematischen Kopplungseffekte zwischen Metall und Ligand nur kleine Auswirkungen auf die Schwingungsfrequenzen des  $MCl_5$ -Restes und der Liganden haben. Die Analyse der für eigene Adduktverbindungen berechneten Normalschwingungen, siehe Abschnitt 2.3, bestätigt diese Aussage qualitativ. Darüber hinaus kann die Veränderung einzelner Bindungslängen prinzipiell aber nur als Bandenverschiebung beobachtet werden, wenn die betroffenen Atome oder Atomgruppen auch einigermaßen unabhängig voneinander schwingen. Bei den betrachteten Käfigmolekülen ist dies jedoch nicht der Fall, da die Atome mehrere zu einem dreidimensionalen Käfiggerüst verknüpfte Ringe bilden und eine Kopplung von Schwingungen stattfindet. Die Zuordnung einzelner P-P- oder P-*Ch*-Valenzschwingungen ist also nicht eindeutig möglich. Meist können nur allgemeine Veränderungen bei den Lagen der Ramanbanden in den Spektren der Käfigaddukte festgestellt werden.

Zusätzlich wird diese Analyse durch die Überlagerung dieser Banden von den Banden der  $M$ -Cl-Valenzschwingungen erschwert. Für eine Identifizierung dieser wurden die Schwingungsspektren deshalb mit denen der Adduktverbindungen  $(MCl_5)(Ph_3P)$  und  $(MCl_5)(Ph_3PS)$  ( $M = Nb, Ta$ ) verglichen, in denen eben diese  $MCl_5$ -Einheiten an Triphenylphosphan- bzw. Triphenylphosphansulfidmoleküle koordiniert sind. Die Valenz- und Deformationsschwingungen der Triphenylreste treten in anderen Wellenzahlbereichen auf und können deshalb von den Signalen der  $M$ -Cl-Valenzschwingungen separiert werden [112, 142 – 145]. Trotzdem erwies sich der Vergleich der Schwingungsdaten als problematisch; eine eindeutige Zuordnung konnte allerdings für die P-S<sub>terminal</sub>-Valenzschwingungsbanden vorgenommen werden. Die Banden der P-S<sub>terminal</sub>-Valenzschwingungen der Phosphorsulfidkäfige sind bei deutlich höheren Wellenzahlen angesiedelt und damit gut von den Streckschwingungen der P-P- und P-S-Einfachbindungen separierbar. Die signifikanten Veränderungen der P-S<sub>terminal</sub>-Valenzschwingungen durch die Koordination werden in den Abschnitten 3.6 b und 3.7 diskutiert.

### *NMR-Spektroskopie*

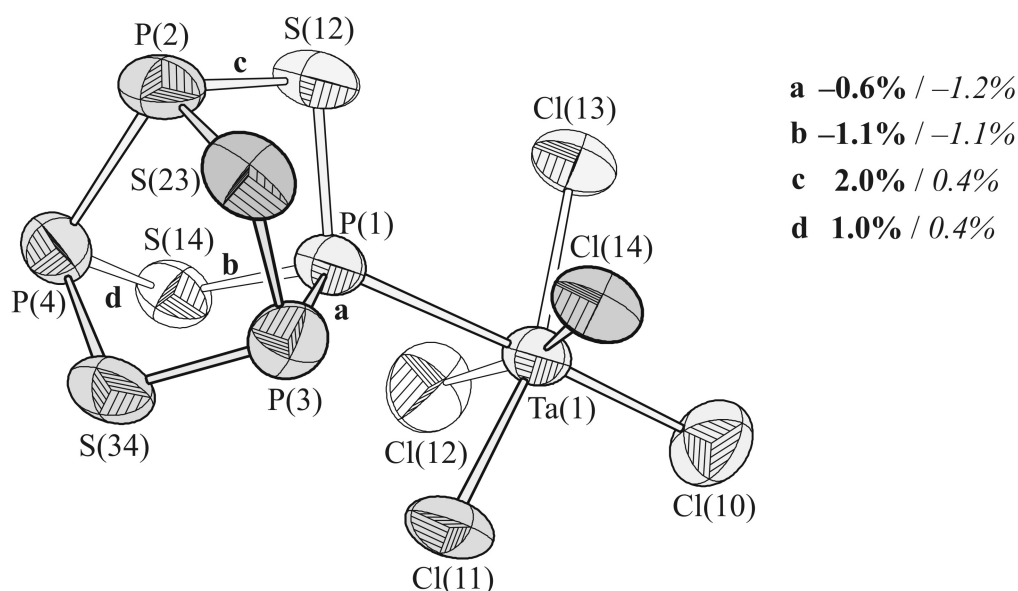
Die chemische Verschiebung  $\delta$  von Kernsignalen im NMR-Spektrum reagiert auch bei Phosphoratomen sehr empfindlich auf Änderungen der chemischen Umgebung, also von Bindungslängen und Bindungswinkeln, wie sie im Fall der Addukte untersucht werden.

Die Veränderungen in den einzelnen Käfigmolekülen durch Koordination an die Metallhalogenide können mit Hilfe der NMR-Spektroskopie über eine Änderung der entsprechenden Phosphorsignallagen im  $^{31}P$ -Spektrum nachvollzogen werden; darüber hinaus lassen sie auch Aussagen in Fällen zu, wo Kristallstrukturdaten nicht oder nur begrenzt vorhanden sind.

## 3.1 (TaCl<sub>5</sub>)( $\alpha$ -P<sub>4</sub>S<sub>4</sub>)

### 3.1.1 ERGEBNISSE DER EINKRISTALLSTRUKTURANALYSE

Die Verfeinerung der Kristallstruktur von (TaCl<sub>5</sub>)( $\alpha$ -P<sub>4</sub>S<sub>4</sub>) in der Raumgruppe  $P\bar{1}$  konvergiert bei den Gütewerten  $R_1$  ( $F_o > 4 \sigma(F_o)$ ) = 0.070,  $wR_2$  = 0.193,  $Goof$  = 1.32. Die Gitterparameter betragen  $a$  = 6.628(2) Å,  $b$  = 9.200(3) Å,  $c$  = 13.247(4) Å,  $\alpha$  = 100.27(3)°,  $\beta$  = 92.77(3)°,  $\gamma$  = 110.73(3)°;  $Z$  = 2. Details der Datensammlung, der Strukturlösung und -verfeinerung sowie Atomlagen und Auslenkungsparameter können den Tabellen A.1.1 bis A.1.3 im Anhang dieser Arbeit entnommen werden.



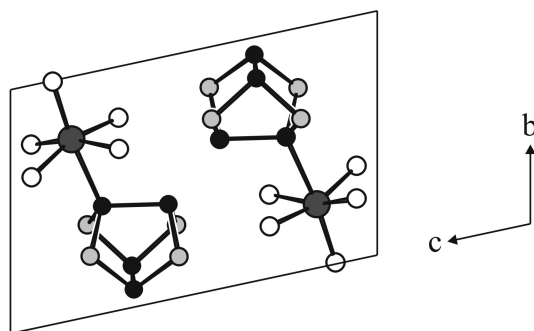
**Abbildung 3.1.** Ein Molekül (TaCl<sub>5</sub>)( $\alpha$ -P<sub>4</sub>S<sub>4</sub>). Die Schwingungsellipsoide umfassen 70 % der Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Atome ( $T$  = 20 °C; dies gilt auch für alle folgenden Abbildungen). Die Buchstaben **a** bis **d** bezeichnen die vier stärksten Änderungen der Bindungslängen im Vergleich zu  $\alpha$ -P<sub>4</sub>S<sub>4</sub>. Rechte Seite: Angaben der Längenänderungen in % (**exp.** / *ber.*).

In der Verbindung (TaCl<sub>5</sub>)( $\alpha$ -P<sub>4</sub>S<sub>4</sub>) liegen  $\alpha$ -P<sub>4</sub>S<sub>4</sub>-Moleküle vor, die jeweils über ein Phosphoratom der Käfige an monomere TaCl<sub>5</sub>-Einheiten gebunden sind, Abbildung 3.1. Je eines der vorhandenen vier chemisch äquivalenten Phosphoratom geht eine Bindung zum Metall ein. Das Molekül  $\alpha$ -P<sub>4</sub>S<sub>4</sub> ist bereits in ungebundener Form bekannt, weist in Lösung die Punktgruppensymmetrie  $D_{2d}$  auf und ist als solches isomorph zu den in den Mineralien Realgar und Alacranit vorkommenden As<sub>4</sub>S<sub>4</sub>-Käfigen [146, 147] bzw. den Molekülen As<sub>4</sub>Se<sub>4</sub> [148] sowie S<sub>4</sub>N<sub>4</sub> [149]. Die Symmetrie wird durch die Adduktbildung erniedrigt. Die Abweichungen von der idealen  $C_s$ -Symmetrie der (TaCl<sub>5</sub>)( $\alpha$ -P<sub>4</sub>S<sub>4</sub>)-Addukt-moleküle in der

triklinen Kristallstruktur sind gering; die Diederwinkel P(3)-P(1)-Ta(1)-Cl(11) und P(3)-P(1)-Ta(1)-Cl(14) betragen  $43.0^\circ$  und  $-47.0^\circ$ , aus *ab initio* Rechnungen werden Diederwinkel von  $45.6^\circ$  und  $-45.6^\circ$  erhalten.

Das an Phosphor gebundene Tantalatom ist hier, wie auch in allen weiteren Addukten, annähernd quadratisch-pyramidal von Chloratomen umgeben bzw. wird in  $(\text{TaCl}_5)(\alpha\text{-P}_4\text{S}_4)$  insgesamt verzerrt oktaedrisch von einem Phosphoratom und fünf Chloratomen koordiniert. Die äquatorialen Chloratome liegen annähernd in einer Ebene (mittlere Abweichung von dieser Ebene:  $0.008(2) \text{ \AA}$ ) und sind geringfügig zum Käfig hin verschoben; das Tantalatom ist  $0.322(2) \text{ \AA}$  von der  $\text{Cl}_{\text{äquatorial}}$ -Ebene entfernt. Die gesamte  $\text{TaCl}_5$ -Einheit ist zur angrenzenden P-P-Hantel des Käfigs geneigt, der Winkel P(1)-Ta(1)-Cl(10) beträgt  $173.6^\circ$  (exp.) bzw.  $175.0^\circ$  (ber.).

Durch die Koordination an die Metallchlorideinheit verändert sich das  $\alpha\text{-P}_4\text{S}_4$ -Molekül kaum im Vergleich zum Großteil der verwandten  $\text{S}_4\text{N}_4$ -Adduktverbindungen, einzelne Bindungen erfahren allerdings eine geringfügige Aufweitung bzw. Verkürzung, Tabelle A.2.1 und Abbildung 3.1. So zeigt der Vergleich der Kristallstrukturdaten von  $(\text{TaCl}_5)(\alpha\text{-P}_4\text{S}_4)$  und  $\alpha\text{-P}_4\text{S}_4$  [67, 68], daß besonders die Bindung **d** zwischen P(4) und S(14) sowie die Bindung **c** zwischen P(2) und S(12) im Addukt im Vergleich zum unkoordinierten Käfig verlängert sind, die Bindung **b** zwischen P(1) und S(14) dagegen verkürzt ist. Die auf LMP2-Niveau durchgeführte Optimierung der Atomkoordinaten der  $\alpha\text{-P}_4\text{S}_4$ - und  $(\text{TaCl}_5)(\alpha\text{-P}_4\text{S}_4)$ -Moleküle in der Gasphase führt zu ähnlichen Ergebnissen. Darüber hinaus sollten alle Bindungen des Phosphoratoms P(1) und insbesondere die Bindung **a** zwischen P(1) und P(3) eine deutlich stärkere Verkürzung zeigen, was bei den experimentell ermittelten Strukturparametern allerdings nicht in diesem Maß nachzuvollziehen ist. Der Trend bei den Veränderungen der Bindungswinkel bestätigt allerdings, daß sich die Bindungssituation besonders am Metallkoordinierenden Phosphoratom P(1) sowie an den angrenzenden Schwefelatomen S(12) und S(14) verändert: Die Bindungswinkel am P(1) werden deutlich größer, die Bindungswinkel an den Schwefelatomen werden kleiner.



**Abbildung 3.2.** Projektion der Struktur von  $(\text{TaCl}_5)(\alpha\text{-P}_4\text{S}_4)$  entlang  $[100]$ . Ta: dunkelgrau; Cl: weiß; P: schwarz; S: hellgrau.

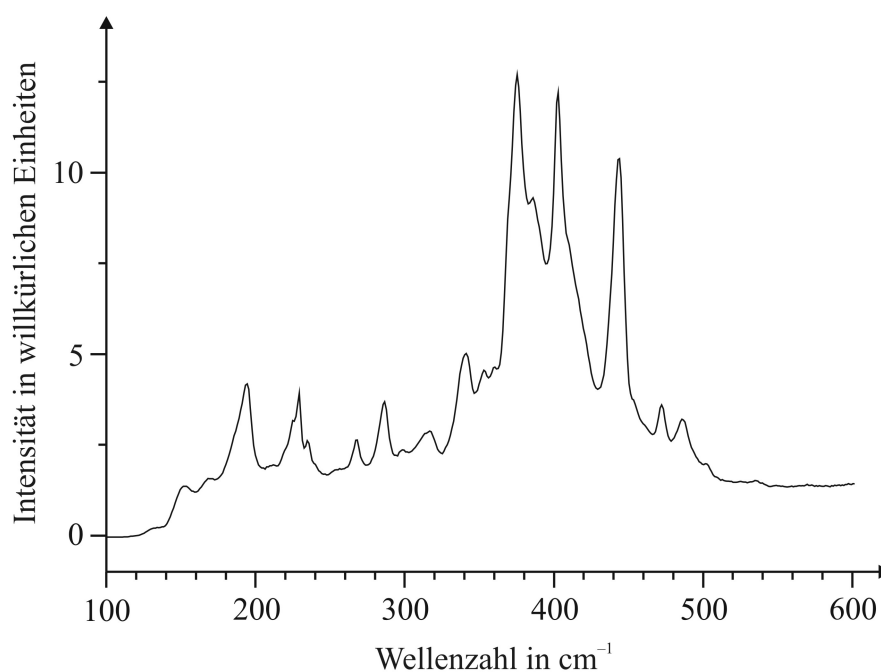
Die Anordnung der  $(\text{TaCl}_5)(\alpha\text{-P}_4\text{S}_4)$ -Moleküle in der Elementarzelle ist in Abbildung 3.2 wiedergegeben. Die Moleküle sind im Kristall so angeordnet, daß sich für die Molekülschwerpunkte eine verzerrt hexagonal-dichteste Packung ergibt; auf eine Darstellung dieser Packung wurde hier und bei allen weiteren Kristallstrukturbeschreibungen allerdings aus Gründen der Übersichtlichkeit verzichtet. Die Molekülschichten A und B der Packung sind parallel zur kristallographischen (001)-Ebene gestapelt, wobei die Moleküle – wird die Verbindungslinie zwischen den Schwerpunkten der zwei Moleküleinheiten ( $\text{P}_4\text{S}_4$ - und  $\text{TaCl}_5$ -Einheit) betrachtet – in diesen Schichten schräg ausgerichtet sind. Die Orientierung der Moleküle wechselt von Schicht zu Schicht, so daß jeweils Doppelschichten resultieren und entweder  $\text{P}_4\text{S}_4$ -Einheiten oder  $\text{TaCl}_5$ -Einheiten von zwei übereinander liegenden Schichten aneinander grenzen. Ein Molekül ist dabei von vierzehn weiteren Molekülen umgeben, typischerweise werden bei Molekülpackungen Koordinationszahlen zwischen 10 und 14 gefunden [150]. Die kürzesten intermolekularen Atomabstände betragen 3.49 Å ( $\text{Cl}\cdots\text{Cl}$ ), 3.51 Å ( $\text{Cl}\cdots\text{P}$ ), 3.57 Å ( $\text{P}\cdots\text{S}$ ) bzw. 3.67 Å ( $\text{Cl}\cdots\text{S}$ ) und liegen also etwa im Bereich der Summen der van der Waals-Radien der Atomsorten [151]. Damit zeigt sich, daß van der Waals- und vor allem Dipol-Dipol-Wechselwirkungen zwischen den  $(\text{TaCl}_5)(\alpha\text{-P}_4\text{S}_4)$ -Molekülen existieren, siehe unten.

### 3.1.2 RAMANSPEKTROSKOPIE

An  $(\text{TaCl}_5)(\alpha\text{-P}_4\text{S}_4)$ -Einkristallen wurden Raman-spektroskopische Messungen durchgeführt und die Ergebnisse mit den schwingungsspektroskopischen Daten von  $\alpha\text{-P}_4\text{S}_4$  verglichen um zu untersuchen, wie sich die geringfügige Änderung der Bindungssituation im  $\alpha\text{-P}_4\text{S}_4$ -Käfig auf die Schwingungsfrequenzen auswirkt. Das Ramanspektrum von  $(\text{TaCl}_5)(\alpha\text{-P}_4\text{S}_4)$  ist in Abbildung 3.3 dargestellt, die Ramanmoden der Verbindungen  $\alpha\text{-P}_4\text{S}_4$  und  $(\text{TaCl}_5)(\alpha\text{-P}_4\text{S}_4)$  sind in Tabelle A.3.1 im Anhang aufgeführt.

Die Ramanmoden des  $\alpha\text{-P}_4\text{S}_4$ -Käfigs werden in [70] und [152] angegeben. Eine Zuordnung der beobachteten Moden zu den Normalschwingungen des  $\alpha\text{-P}_4\text{S}_4$ -Käfigs wurde von *Brockner* et al. vorgeschlagen [70]. Für  $\alpha\text{-P}_4\text{S}_4$  sind demnach zwei Frequenzbereiche zu unterscheiden, der Valenzschwingungsbereich zwischen etwa 420 und 500  $\text{cm}^{-1}$  und der Deformationsschwingungsbereich zwischen etwa 200 und 360  $\text{cm}^{-1}$ . Die Banden der P-P-Valenzschwingung liegen mit ca. 266 und 316  $\text{cm}^{-1}$  allerdings ebenfalls in diesem Bereich, da die P-P-Bindung im  $\alpha\text{-P}_4\text{S}_4$ -Molekül mit 2.35 Å sehr lang und die Kraftkonstante dieser Bindung recht klein ist. In der Adduktverbindung betragen die P-P-Bindungslängen 2.34 bzw. 2.38 Å, d. h. für das Spektrum der Adduktverbindung gilt demnach ähnliches. Im Bereich höherer Wellenzahlen sollten damit auch im Adduktspektrum ausschließlich P-S-Valenzschwingungen des Käfigs auftreten. Im Spektrum von  $\alpha\text{-P}_4\text{S}_4$  wie auch im Adduktspektrum sind in diesem Bereich zahlreiche Moden vorhanden, allerdings sind einige Unterschiede zwischen den Spektren festzustellen. Die genaue Zuordnung von Moden ist aufgrund der sehr dichten Abfolge der Intensitäten jedoch nicht möglich. Festzuhalten ist aber, daß zwischen 426  $\text{cm}^{-1}$

und  $359\text{ cm}^{-1}$  im Spektrum von  $\alpha\text{-P}_4\text{S}_4$  überhaupt keine Ramanintensitäten zu beobachten sind, im Adduktspektrum dagegen in diesem Bereich die intensivsten Banden auftreten. Der Vergleich mit den Ramanspektren von  $(\text{TaCl}_5)(\text{Ph}_3\text{P})$  und  $(\text{TaCl}_5)(\text{Ph}_3\text{PS})$ , Abbildungen 3.28 und 3.31, zeigt, daß die sehr intensiven Moden zwischen ca.  $370$  und  $420\text{ cm}^{-1}$  symmetrischen Ta-Cl-Valenzschwingungen zugeordnet werden können.



**Abbildung 3.3.** Ramanspektrum der Adduktverbindung  $(\text{TaCl}_5)(\alpha\text{-P}_4\text{S}_4)$ . Die Anregungswellenlänge betrug  $633\text{ nm}$ .



## 3.2 $\beta$ -P<sub>4</sub>Ch<sub>4</sub>-ADDUKTE

Alle Addukt-moleküle, in deren Mitte sich ein  $\beta$ -P<sub>4</sub>S<sub>4</sub>- oder  $\beta$ -P<sub>4</sub>Se<sub>4</sub>-Käfig befindet, sind isomorph zu den von *Blachnik* und Mitarbeitern beschriebenen (NbCl<sub>5</sub>)<sub>2</sub>( $\beta$ -P<sub>4</sub>S<sub>4</sub>)-Molekülen [1, 11]. Diese Addukt-moleküle sind die einzigen bisher in diesem System beobachteten, in denen zwei MX<sub>5</sub>-Einheiten an einen Käfig koordinieren.

Die Addukte der Metallchloride, Abschnitt 3.2 a, kristallisieren isotyp zur Verbindung (NbCl<sub>5</sub>)<sub>2</sub>( $\beta$ -P<sub>4</sub>S<sub>4</sub>), die Metallbromidaddukte, Abschnitt 3.2 b, weisen eine andere Kristallstruktur auf.

### 3.2 a (MCl<sub>5</sub>)<sub>2</sub>( $\beta$ -P<sub>4</sub>Ch<sub>4</sub>)

#### 3.2.1 a ERGEBNISSE DER EINKRISTALLSTRUKTURANALYSE

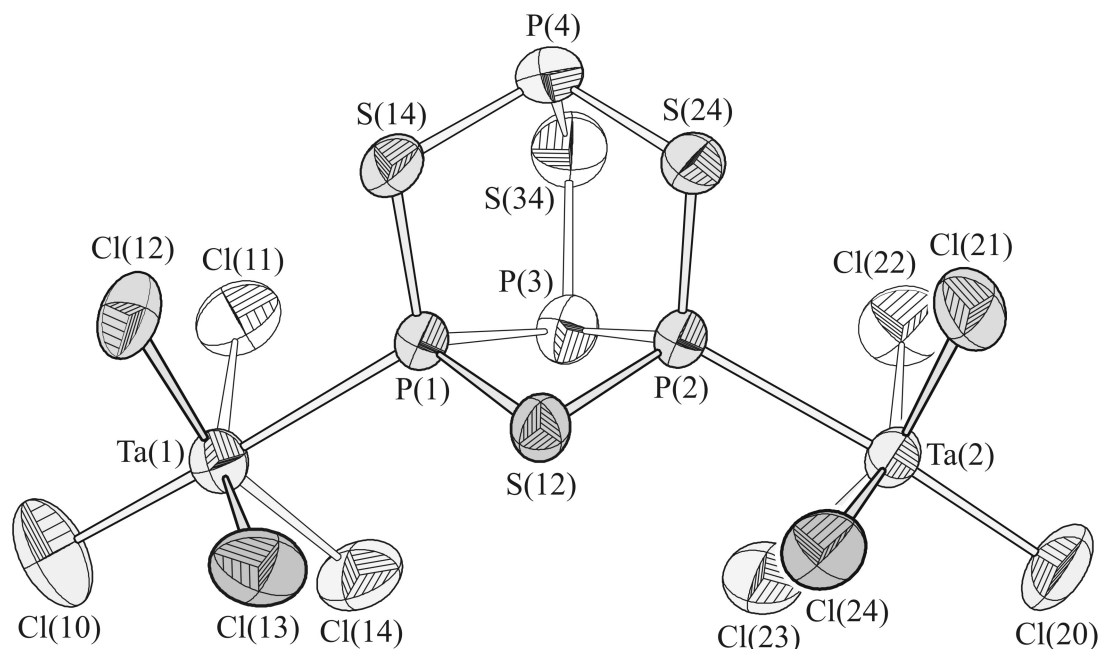
Die Adduktverbindungen (MCl<sub>5</sub>)<sub>2</sub>( $\beta$ -P<sub>4</sub>Ch<sub>4</sub>) (M = Nb, Ta, Ch = S, Se) kristallisieren in der Raumgruppe P2<sub>1</sub>/n. Die Gitterparameter der einzelnen Isotypen und die Gütewerte der Kristallstrukturverfeinerungen betragen:

- (NbCl<sub>5</sub>)<sub>2</sub>( $\beta$ -P<sub>4</sub>S<sub>4</sub>):  $a = 6.266(2)$  Å,  $b = 13.017(3)$  Å,  $c = 26.459(6)$  Å,  $\beta = 93.74(3)^\circ$ ;  $R_1 (F_o > 4 \sigma(F_o)) = 0.023$ ,  $wR_2 = 0.047$ ,  $Goof = 0.94$ ;  $Z = 4$ ;  
(die Kristallstruktur dieser Verbindung wurde für eine bessere Vergleichbarkeit der Daten nachbestimmt);
- (NbCl<sub>5</sub>)<sub>2</sub>( $\beta$ -P<sub>4</sub>Se<sub>4</sub>):  $a = 6.334(2)$  Å,  $b = 13.267(6)$  Å,  $c = 26.583(7)$  Å,  $\beta = 93.71(3)^\circ$ ;  $R_1 (F_o > 4 \sigma(F_o)) = 0.045$ ,  $wR_2 = 0.109$ ,  $Goof = 0.93$ ;  $Z = 4$ ;
- (TaCl<sub>5</sub>)<sub>2</sub>( $\beta$ -P<sub>4</sub>S<sub>4</sub>):  $a = 6.304(2)$  Å,  $b = 13.071(3)$  Å,  $c = 26.552(6)$  Å,  $\beta = 93.74(3)^\circ$ ;  $R_1 (F_o > 4 \sigma(F_o)) = 0.020$ ,  $wR_2 = 0.041$ ,  $Goof = 1.01$ ;  $Z = 4$ ;
- (TaCl<sub>5</sub>)<sub>2</sub>( $\beta$ -P<sub>4</sub>Se<sub>4</sub>):  $a = 6.360(2)$  Å,  $b = 13.322(3)$  Å,  $c = 26.710(6)$  Å,  $\beta = 93.81(3)^\circ$ ;  $R_1 (F_o > 4 \sigma(F_o)) = 0.020$ ,  $wR_2 = 0.045$ ,  $Goof = 0.94$ ;  $Z = 4$ .

Details und Ergebnisse der Einkristallstrukturbestimmungen können den Tabellen A.1.4 bis A.1.15 entnommen werden. Der (MCl<sub>5</sub>)<sub>2</sub>( $\beta$ -P<sub>4</sub>Ch<sub>4</sub>)-Molekülaufbau und die Packung der Moleküle im Kristall sind in den Abbildungen 3.4, 3.5 und 3.6 für (TaCl<sub>5</sub>)<sub>2</sub>( $\beta$ -P<sub>4</sub>S<sub>4</sub>) exemplarisch dargestellt.

Die Verbindungen (MCl<sub>5</sub>)<sub>2</sub>( $\beta$ -P<sub>4</sub>Ch<sub>4</sub>) sind aus Addukt-molekülen aufgebaut, die einen  $\beta$ -P<sub>4</sub>Ch<sub>4</sub>-Käfig enthalten, an dessen zwei chemisch äquivalente basale Phosphoratome jeweils eine MCl<sub>5</sub>-Einheit gebunden ist. Der Käfig kann formal aus dem kleinsten Phosphorchalkogenidkäfig P<sub>4</sub>Ch<sub>3</sub> durch Einbau eines zusätzlichen Chalkogenatoms in die P<sub>3</sub>-Basis erhalten werden. In Lösung sind sowohl der ungebundene Käfig als auch die Addukt-moleküle

spiegelsymmetrisch. Die  $C_s$ -Symmetrie bleibt in der Kristallstruktur nicht erhalten, die Abweichung ist aber bei allen untersuchten  $\beta$ - $P_4Ch_4$ -Addukten sehr klein.



**Abbildung 3.4.** Ein Molekül  $(TaCl_5)_2(\beta-P_4S_4)$ . Die Schwingungsellipsoide umfassen 70 % der Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Atome.

Neben dem zu den in diesem Abschnitt vorgestellten Addukten isotypen  $(NbCl_5)_2(\beta-P_4S_4)$  [1, 11] sind weitere  $\beta$ - $P_4Ch_4$ -Metallhalogenid-Verbindungen bekannt, wie zum Beispiel  $(CuI)_3(\beta-P_4Se_4)$  [26],  $(CuI)_3(\beta-P_4S_4)$  [29],  $(CuBr)_3(\beta-P_4Se_4)$  [153] und  $(AuI)(\beta-P_4S_4)$  [45]. In den kupferhaltigen Verbindungen erfolgt die Koordination sowohl über zwei basale Phosphoratome als auch über das apikale Phosphoratom, in der Goldiodidverbindung werden wie in  $(MCl_5)_2(\beta-P_4Ch_4)$  nur zwei basale Phosphoratome koordiniert.

Ein Vergleich der Bindungslängen und Bindungswinkel von ungebundenen und metallchloridkoordinierten  $\beta$ - $P_4Ch_4$ -Käfigen ist nicht möglich, da Einkristallstrukturdaten für die ungebundenen Käfige fehlen. In ungebundener Form konnte bislang erst der isomorphe  $\beta$ - $As_4S_4$ -Käfig kristallographisch charakterisiert werden [154, 155]. Es ist aber zu vermuten, daß auch hier – wie bereits bei  $\alpha$ - $P_4S_4$  beschrieben – durch die Koordination eine Verlängerung bzw. Verkürzung einzelner Bindungen bzw. Aufweitung oder Verkleinerung einzelner Bindungswinkel stattfindet. Hinweise darauf liefert der Vergleich der Bindungssituationen von  $CuX$ -koordinierten Käfigen und  $MCl_5$ -koordinierten Käfigen und der Vergleich der spektroskopischen Daten von koordinierten und unkoordinierten Käfigen. Die

größten Unterschiede sind bei den Bindungen des apikalen Phosphoratoms zu finden – die P-S-Bindungslängen betragen in  $(\text{CuI})_3(\beta\text{-P}_4\text{S}_4)$  ca. 2.10 Å, in  $(\text{MCl}_5)_2(\beta\text{-P}_4\text{S}_4)$  ca. 2.13 Å, die S-P<sub>apikal</sub>-S-Bindungswinkel sind in den  $\text{MCl}_5$ -Adukten signifikant kleiner als in der CuI-Verbindung; ähnlich verhält es sich mit den selenhaltigen Verbindungen. Eine solche Veränderung findet man vermutlich auch im Vergleich zu den ungebundenen Käfigen, siehe Abschnitte 3.2.2 a und 3.2.3 a.

Durch die Koordination der  $\text{MCl}_5$ -Monomere an die basalen Phosphoratome P(1) und P(2) resultieren verzerrt oktaedrische Umgebungen für die Metallatome – die äquatorialen Chloratome liegen nicht in einer Ebene mit den Metallatomen, sondern sind leicht zu den Käfigen hin geneigt. Die Abstände zwischen den Metallatomen und den jeweiligen von den vier Chloratomen gebildeten Ebenen betragen:

0.369(1) und 0.381(1) Å in  $(\text{TaCl}_5)_2(\beta\text{-P}_4\text{S}_4)$  [0.034(1) / 0.024(1) Å];

0.358(1) und 0.369(1) Å in  $(\text{TaCl}_5)_2(\beta\text{-P}_4\text{Se}_4)$  [0.041(1) / 0.025(1) Å];

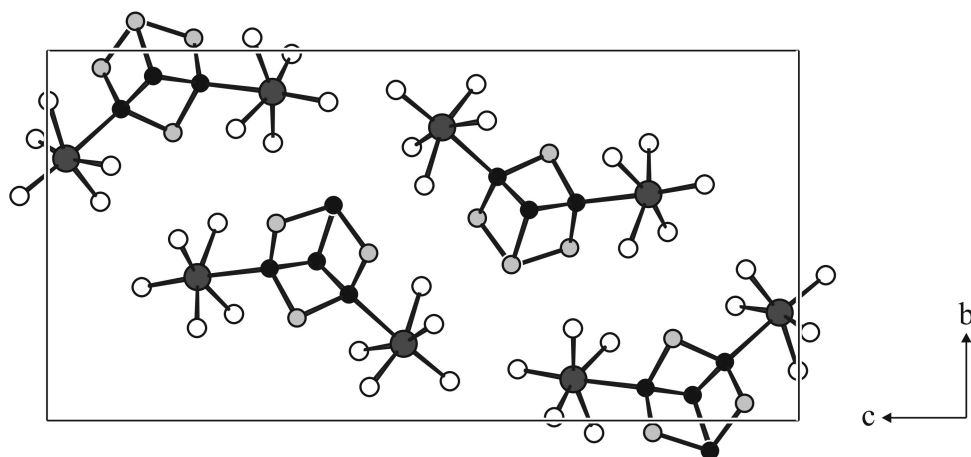
0.390(1) und 0.404(1) Å in  $(\text{NbCl}_5)_2(\beta\text{-P}_4\text{S}_4)$  [0.035(1) / 0.027(1) Å];

0.384(1) und 0.397(1) Å in  $(\text{NbCl}_5)_2(\beta\text{-P}_4\text{Se}_4)$  [0.043(1) / 0.026(1) Å];

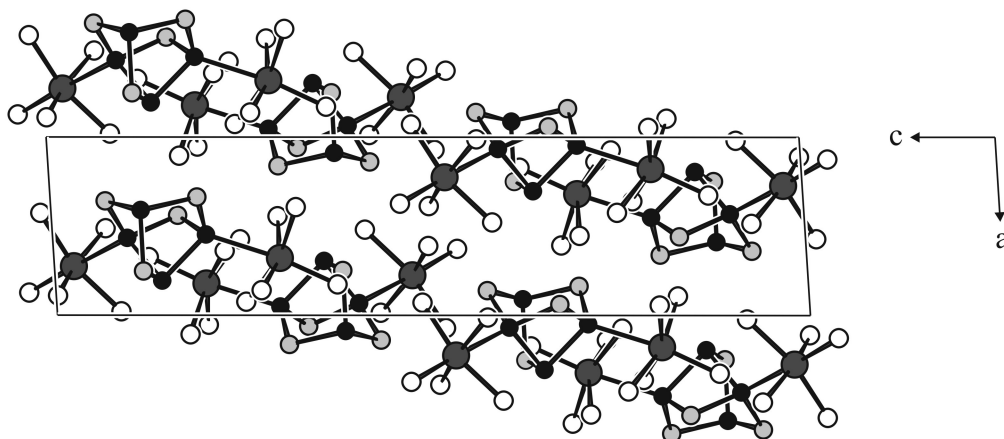
[Angaben in Klammern: jeweilige mittlere Abweichung der Chloratomlagen von den Ebenen]. Auch die P-M-Cl<sub>axial</sub>-Winkel weichen von den idealen 180° ab und liegen zwischen 172 und 177°.

Die Moleküle sind gewinkelt und im Kristall in Schichten parallel zur (101) Ebene in einer Art Fischgrätmuster angeordnet, Abbildung 3.5. Durch diese Anordnung ergeben sich relativ kurze intermolekulare Abstände von etwa 3.30 bis 3.35 Å zwischen den Chalkogen- und Chloratomen in [010]-Richtung, vgl. auch [1, 11]. Ein Molekül ist in der Kristallstruktur von zwölf weiteren umgeben.

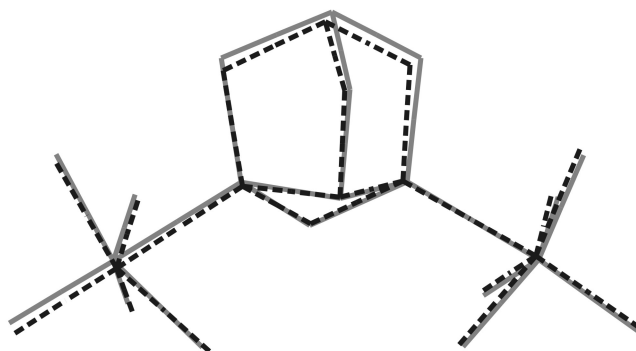
Die strukturellen Unterschiede zwischen den Isotypen sind sehr gering. Die Selenidmoleküle sind im Vergleich zu den entsprechenden Sulfidmolekülen aufgrund des größeren Atomradius und der etwas kleineren Bindungswinkel an den Selenatomen leicht verkippt, Abbildung 3.7.



**Abbildung 3.5.** Projektion der Struktur von  $(\text{TaCl}_5)_2(\beta\text{-P}_4\text{S}_4)$  entlang  $[100]$ .  
Ta: dunkelgrau; Cl: weiß; P: schwarz; S: hellgrau.



**Abbildung 3.6.** Projektion der Struktur von  $(\text{TaCl}_5)_2(\beta\text{-P}_4\text{S}_4)$  entlang  $[010]$ .  
Die Moleküle sind in Schichten angeordnet, welche parallel zu  $(101)$  gestapelt sind. Ta: dunkelgrau; Cl: weiß; P: schwarz; S: hellgrau.



**Abbildung 3.7.** Schema der Moleküle  $(\text{MCl}_5)_2(\beta\text{-P}_4\text{S}_4)$  (schwarze unterbrochene Linien) und  $(\text{MCl}_5)_2(\beta\text{-P}_4\text{Se}_4)$  (graue Linien). Der Unterschied in der Orientierung resultiert aus dem größeren Atomradius der Selenatome.

## SPEKTROSKOPIE

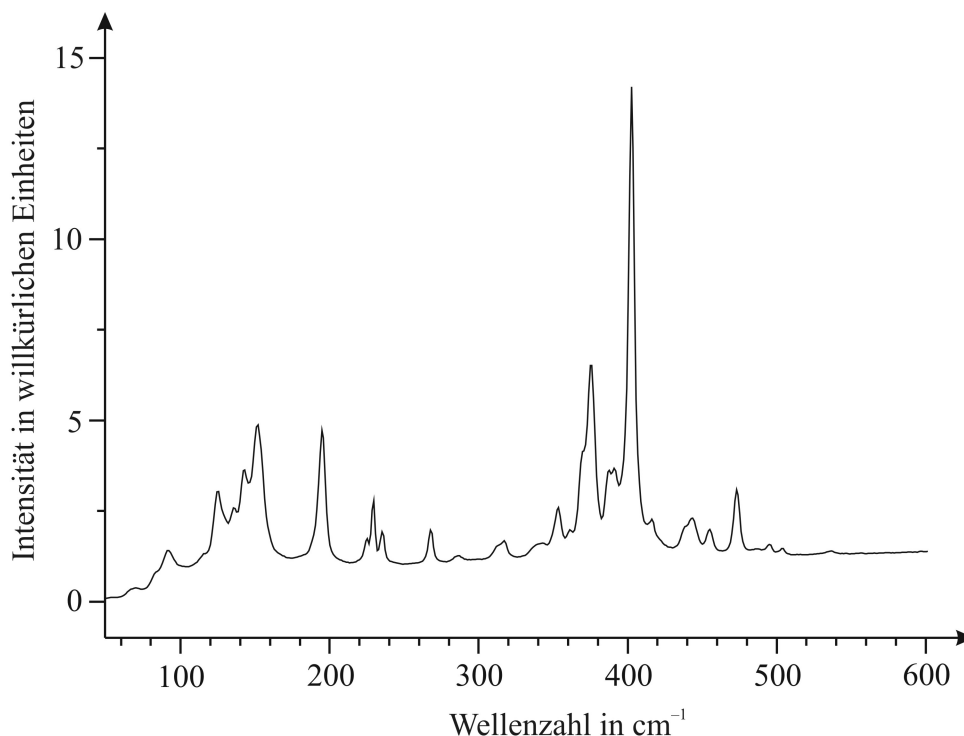
Von  $\beta$ -P<sub>4</sub>S<sub>4</sub> existieren zwar keine kristallographischen Vergleichsdaten, Ramanspektren und <sup>31</sup>P-Lösungs-NMR-Spektren sind aber verfügbar. Über die Veränderung der Bindungssituation vom ungebundenen zum gebundenen Käfig sollten also durch einen Vergleich der Ramanspektren bzw. NMR-Spektren weitere Aussagen getroffen werden können.

### 3.2.2 a RAMANSPEKTROSKOPIE

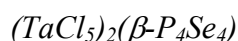
Ramanspektren von (TaCl<sub>5</sub>)<sub>2</sub>( $\beta$ -P<sub>4</sub>S<sub>4</sub>) und (TaCl<sub>5</sub>)<sub>2</sub>( $\beta$ -P<sub>4</sub>Se<sub>4</sub>) sind in den Abbildungen 3.8 und 3.9 dargestellt. Für einen Vergleich steht das in [70] aufgeführte Spektrum von  $\beta$ -P<sub>4</sub>S<sub>4</sub> zur Verfügung, außerdem sind in [156] Spektren von den Verbindungen (CuI)<sub>3</sub>( $\beta$ -P<sub>4</sub>S<sub>4</sub>) und (CuI)<sub>3</sub>( $\beta$ -P<sub>4</sub>Se<sub>4</sub>) angegeben, die für einen Vergleich herangezogen werden (Tabelle A.3.2). Von ungebundenem  $\beta$ -P<sub>4</sub>Se<sub>4</sub> konnte bislang kein Ramanspektrum erhalten werden. Die Spektren der niobhaltigen Addukte zeigen nur sehr geringe Ramanintensitäten, weshalb sie nicht aufgeführt werden.

#### (TaCl<sub>5</sub>)<sub>2</sub>( $\beta$ -P<sub>4</sub>S<sub>4</sub>)

Das Ramanspektrum von  $\beta$ -P<sub>4</sub>S<sub>4</sub> läßt sich nach [70] ebenfalls in einen Bereich der Deformationsschwingungen und einen Bereich der Valenzschwingungen unterteilen. Das Deformationsgebiet ist zwischen etwa 180 und 350 cm<sup>-1</sup> angesiedelt, die Valenzregion zwischen 350 und 550 cm<sup>-1</sup>. Die zwischen 370 und 470 cm<sup>-1</sup> auftretenden Ramanintensitäten im Spektrum von  $\beta$ -P<sub>4</sub>S<sub>4</sub> werden in [70] wegen der Ähnlichkeiten zum P<sub>4</sub>S<sub>3</sub>-Spektrum hauptsächlich den Valenzschwingungen der P<sub>apikal</sub>S<sub>3</sub>-Baugruppe des apikalen Phosphoratoms zugeordnet. In diesem Bereich treten auch im  $\beta$ -P<sub>4</sub>S<sub>4</sub>-Adduktspektrum zahlreiche Banden auf, die also Schwingungen dieser Baugruppe zugeordnet werden können. Durch die Koordination des Käfigs an das Metallchlorid erfahren die P-S-Bindungen der P<sub>apikal</sub>S<sub>3</sub>-Baugruppe eine Verlängerung, vgl. Abschnitt 3.2.1 a bzw. Abschnitt 3.2.3 a. Die Banden dieser Valenzschwingungen sollten damit zu etwas niedrigeren Wellenzahlen verschoben sein. Dies kann im Einzelnen allerdings nicht nachgeprüft werden, da in diesem Bereich auch Banden der P-P-Valenzschwingungen (nach [70] um 400 cm<sup>-1</sup>) sowie im Adduktspektrum die intensiven Valenzschwingungsbanden der TaCl<sub>5</sub>-Einheit auftreten. Vermutlich handelt es sich bei diesen um die Signale bei 375 und 403 cm<sup>-1</sup>. Die Überlagerung der Signale erschwert einen Vergleich der Signallagen zusätzlich, weshalb an dieser Stelle auf eine weitere Analyse verzichtet wird.

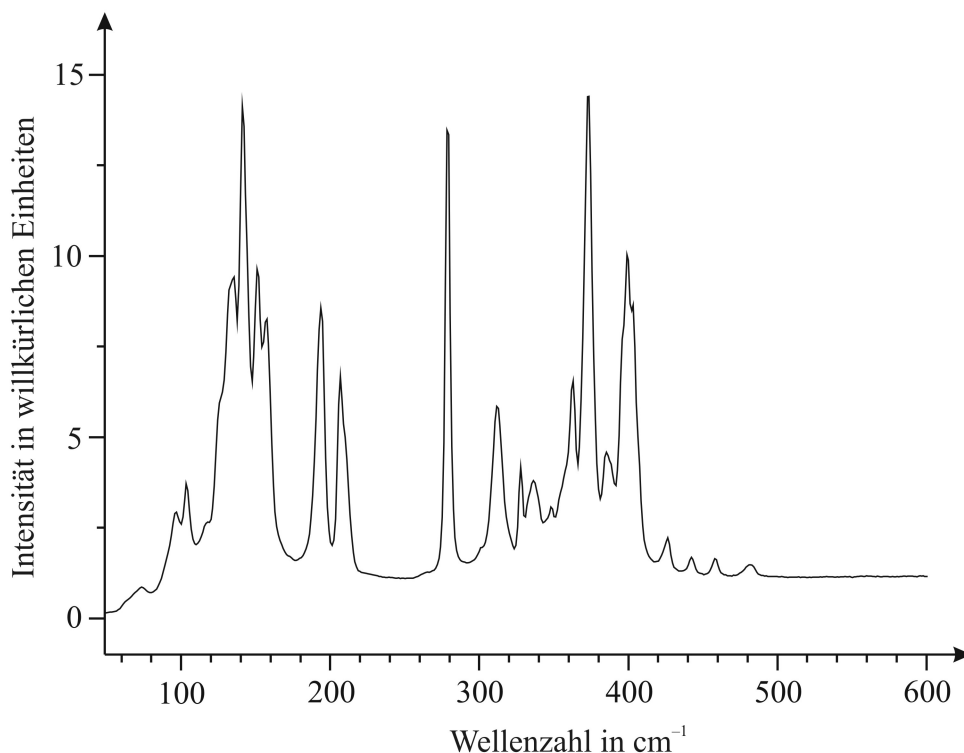


**Abbildung 3.8.** Ramanspektrum der Adduktverbindung  $(\text{TaCl}_5)(\beta\text{-P}_4\text{S}_4)$ . Die Anregungswellenlänge betrug 633 nm.



Die Ramanintensitäten der P-*Ch*-Streckschwingungen sollten für *Ch* = Se bei etwas niedrigeren Wellenzahlen als für *Ch* = S angesiedelt sein, denn die Schwingungsfrequenzen sind aufgrund der höheren Masse des Selens etwas geringer. Der Vergleich mit dem Spektrum von  $(\text{CuI})_3(\beta\text{-P}_4\text{Se}_4)$  [156] zeigt einige Gemeinsamkeiten, wobei auch hier die Zuordnung einzelner Banden nicht möglich ist. Die sehr intensive Bande bei ca.  $280\text{ cm}^{-1}$  ist aber sowohl im  $(\text{TaCl}_5)_2(\beta\text{-P}_4\text{Se}_4)$ -Spektrum als auch im  $(\text{CuI})_3(\beta\text{-P}_4\text{Se}_4)$ -Spektrum zu finden, außerdem treten in diesem Bereich keine weiteren intensiven Banden auf, weshalb dieses Signal einer Käfigschwingung zugeordnet werden kann.

Die Signale bei  $373$  und  $385\text{ cm}^{-1}$  im Spektrum von  $(\text{TaCl}_5)_2(\beta\text{-P}_4\text{Se}_4)$  sind den Valenzschwingungen der  $\text{TaCl}_5$ -Einheit zuzuordnen, da diese sehr intensiv sind und in diesem Bereich keine oder nur schwache Signale in den Vergleichsspektren auftreten, dafür aber die  $\text{TaCl}_5$ -Valenzschwingungen im Ramanspektrum des  $(\text{TaCl}_5)(\text{Ph}_3\text{P})$ -Adduktes.



**Abbildung 3.9.** Ramanspektrum der Adduktverbindung  $(\text{TaCl}_5)(\beta\text{-P}_4\text{Se}_4)$ . Die Anregungswellenlänge betrug 633 nm.

### 3.2.3 a NMR-SPEKTROSKOPIE

Von  $(\text{NbCl}_5)_2(\beta\text{-P}_4\text{S}_4)$  und  $(\text{TaCl}_5)_2(\beta\text{-P}_4\text{S}_4)$  wurden  $^{31}\text{P}$ -Lösungs-NMR-Spektren in  $\text{CS}_2$  aufgenommen. Da die Löslichkeiten beider Verbindungen recht gering sind, wurden trotz langer Meßzeiten niedrige  $I / \sigma(I)$ -Verhältnisse für die NMR-Signale erhalten. Die Verbreiterung der Adduktsignale ist wahrscheinlich auf die Quadrupolwechselwirkung mit Tantal bzw. Niob zurückzuführen (Tantal:  $Q = 317.0 \text{ fm}^2$ , Kernspin  $7/2$ ; Niob:  $Q = -32.0 \text{ fm}^2$ , Kernspin  $9/2$ ) [157]. Von  $(\text{TaCl}_5)_2(\beta\text{-P}_4\text{S}_4)$  wurde außerdem ein  $^{31}\text{P}$ -Festkörper-MAS-NMR-Spektrum aufgenommen.

Das  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum von  $\beta\text{-P}_4\text{S}_4$  in Lösung zeigt aufgrund der chemischen Äquivalenz der beiden basalen Phosphoratome  $\text{P}_\text{B}$  drei Signale mit einem Integralverhältnis der Signale  $\text{P}_\text{A}$ ,  $\text{P}_\text{B}$  und  $\text{P}_\text{C}$  von  $1 : 2 : 1$ , siehe Abbildung 3.10 bzw. [11]. Aufgrund der Spiegelsymmetrie sind diese beiden basalen Phosphoratome  $\text{P}_\text{B}$  auch in den gelösten  $(\text{MCl}_5)_2(\beta\text{-P}_4\text{S}_4)$ -Adduktmolekülen äquivalent und erzeugen somit im NMR-Spektrum ebenfalls nur ein einziges Signal.

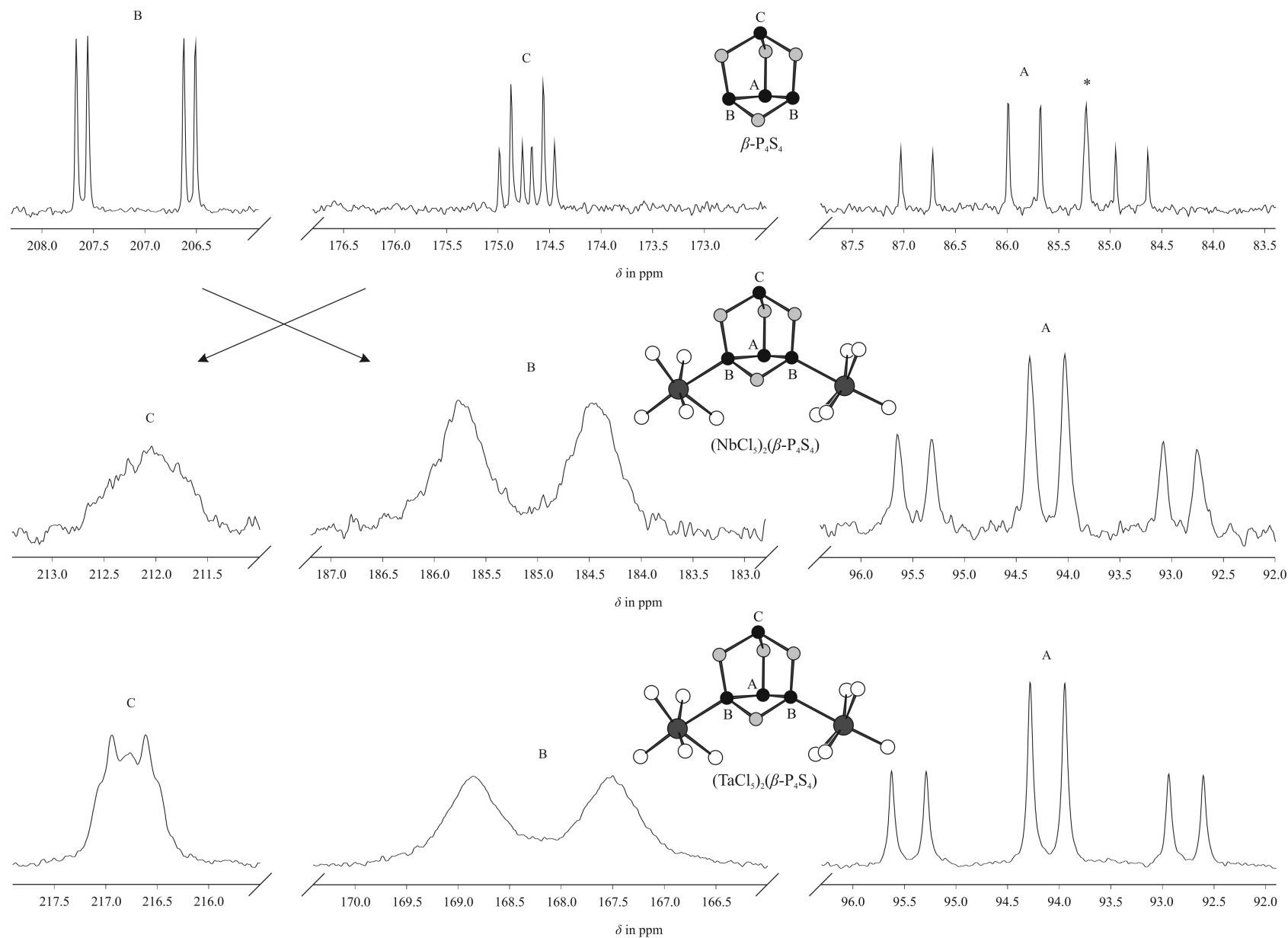
Die Koordination der Metallchlorideinheiten wirkt sich zum Teil sehr stark auf die Lage und Form der Signale in den NMR-Spektren aus. Besonders die beiden äquivalenten basalen Phosphoratome  $P_B$  und das apikale Phosphoratom  $P_C$  des Käfigs sind von der Koordination betroffen:

$\Delta\delta(P_B) \cong -22$  ppm für Niob,  $\Delta\delta(P_B) \cong -39$  ppm für Tantal;

$\Delta\delta(P_C) \cong +37$  ppm für Niob,  $\Delta\delta(P_C) \cong +42$  ppm für Tantal.

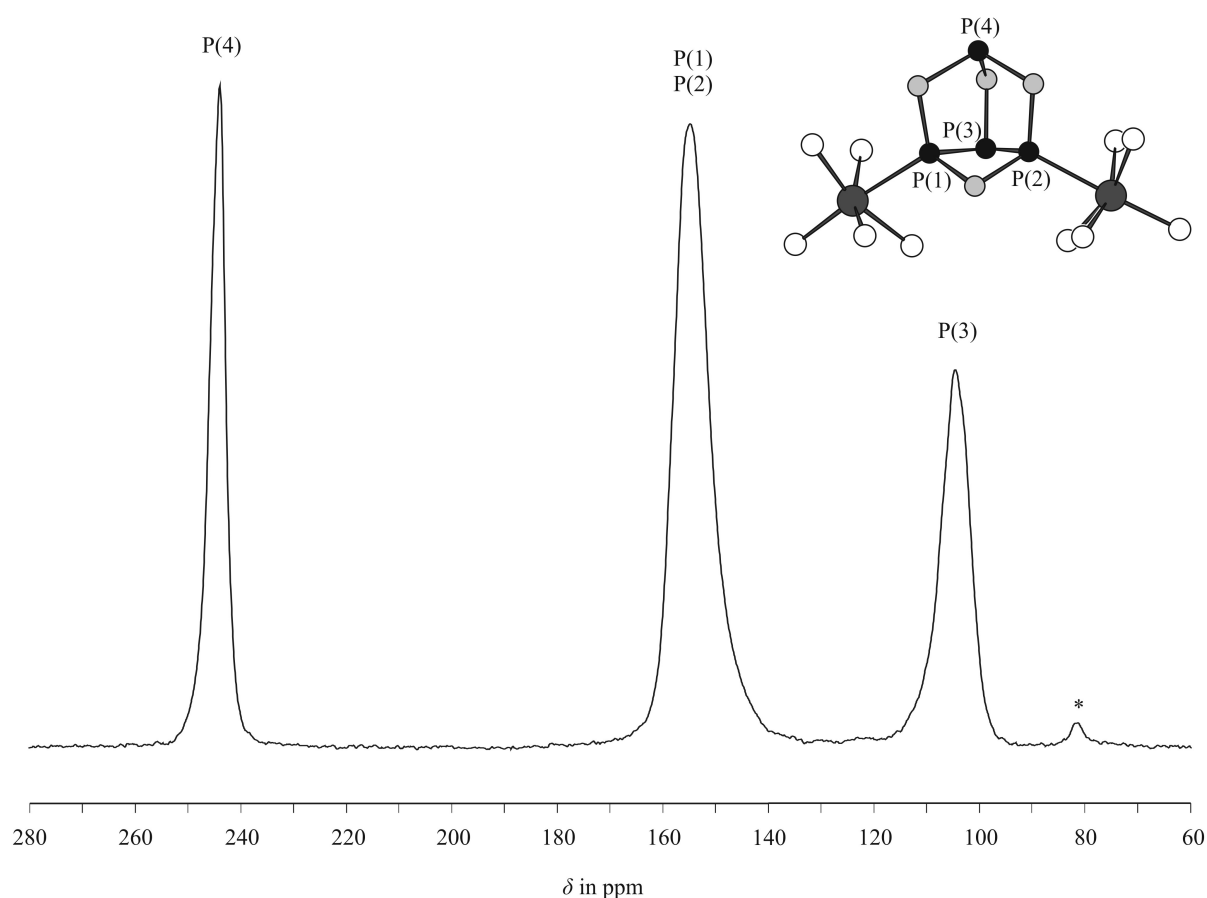
Die Signale der mittleren basalen Phosphoratome  $P_A$  erfahren dagegen eine eher geringe Veränderung von jeweils ca. +8 ppm. Aus dieser deutlichen Veränderung der Signallagen insbesondere für die apikalen Phosphoratome  $P_C$  läßt sich zum einen ableiten, daß sich die Bindungssituation dieser Atome also nicht nur im Vergleich zu den CuI- / AuI-Addukten, sondern auch im Vergleich zum ungebundenen  $\beta$ - $P_4S_4$ -Käfig offenbar deutlich ändert. Zum anderen kann aus der größeren Verschiebung der Signallagen im Spektrum des Tantaladduktes abgelesen werden, daß die  $TaCl_5$ -Einheit die etwas stärkere Lewis-Säure als  $NbCl_5$  darstellt; diese Tatsache sollte auch an den Veränderungen der Bindungslängen im Käfig zu beobachten sein, allerdings sind die Meßfehler in der Bestimmung der Bindungslängen für derartige schwachen Effekte zu groß.





**Abbildung 3.10.**  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren von  $\beta\text{-P}_4\text{S}_4$  (oben),  $(\text{NbCl}_5)_2(\beta\text{-P}_4\text{S}_4)$  (Mitte) und  $(\text{TaCl}_5)_2(\beta\text{-P}_4\text{S}_4)$  (unten) in  $\text{CS}_2$ . Kennzeichnung der Phosphoratome nach [11]. Das Signal \* stammt von in der Lösung vorhandenem  $\alpha\text{-P}_4\text{S}_7$ .

Das Festkörper- $^{31}\text{P}$ -MAS-NMR-Spektrum von  $(\text{TaCl}_5)_2(\beta\text{-P}_4\text{S}_4)$ , Abbildung 3.11, zeigt drei Signale bei  $\delta(^{31}\text{P}) = 105 \text{ ppm}$ ,  $\delta(^{31}\text{P}) = 154 \text{ ppm}$  und  $\delta(^{31}\text{P}) = 244 \text{ ppm}$ , d. h. die Aufspaltung des Signals von  $\text{P}_\text{B}$  in Lösung für die Phosphoratome P(1) und P(2) aufgrund der Nichtäquivalenz dieser Atome im Festkörper ist zu gering, als daß diese im Spektrum bemerkbar ist. Die Integration der Signale liefert ebenfalls ein Verhältnis von 1 : 2 : 1, die im Lösungsspektrum beobachtete deutliche Veränderung der chemischen Verschiebungen von  $\text{P}_\text{B}$  und  $\text{P}_\text{C}$  wird also erwartungsgemäß auch hier für die Atome P(1), P(2) und P(4) beobachtet.



**Abbildung 3.11.**  $^{31}\text{P}$ -MAS-NMR-Spektrum von  $(\text{TaCl}_5)_2(\beta\text{-P}_4\text{S}_4)$ , aufgezeichnet bei 121.50 MHz (7.05 T) und einer Rotationsgeschwindigkeit von 25 kHz. Das mit \* gekennzeichnete Signal stammt von einer Verunreinigung.

## 3.2 b $(MBr_5)_2(\beta-P_4S_4) \cdot xCS_2$

### 3.2.1 b ERGEBNISSE DER EINKRISTALLSTRUKTURANALYSE

Die  $CS_2$ -haltigen Bromidaddukte  $(MBr_5)_2(\beta-P_4S_4) \cdot xCS_2$  kristallisieren in der Raumgruppe  $P2/c$  mit den Gitterparametern  $a = 20.141(6) \text{ \AA}$ ,  $b = 6.574(3) \text{ \AA}$ ,  $c = 20.387(7) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 99.54(3)^\circ$  für  $(NbBr_5)_2(\beta-P_4S_4) \cdot (CS_2)_{0.6}$  und  $a = 20.198(6) \text{ \AA}$ ,  $b = 6.601(3) \text{ \AA}$ ,  $c = 20.370(6) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 99.64(3)^\circ$  für  $(TaBr_5)_2(\beta-P_4S_4) \cdot (CS_2)_{0.5}$ ;  $Z = 4$ .

Kristallographische Daten und Angaben zur Strukturbestimmung können den Tabellen A.1.16 bis A.1.21 entnommen werden. Das durchschnittliche Verhältnis  $I / \sigma(I)$  der Reflexintensitäten war besonders bei den untersuchten Kristallen  $(NbBr_5)_2(\beta-P_4S_4) \cdot xCS_2$  sehr gering.

Die Bromidaddukte enthalten  $CS_2$  in variablem Anteil, weshalb die Besetzung der  $CS_2$ -Positionen zunächst frei verfeinert, später auf den bei dieser Verfeinerung erhaltenen Wert  $x$  fixiert wurden. Die Strukturverfeinerungen von Einkristallröntgenbeugungsdaten zweier Kristalle ergaben einen  $CS_2$ -Gehalt von  $x \cong 0.5$  bis  $0.6$ . Eine allmähliche Zersetzung der Kristalle unter Freisetzung des eingelagerten Lösungsmittels war zu beobachten.

Die C-S-Abstände des  $CS_2$ -Moleküls wurden mit der Beschränkung verfeinert, daß beide C-S-Bindungen die gleiche Länge besitzen sollen, der Parameter für diesen Atomabstand wurde aber als freie Variable verfeinert, was zu Bindungslängen führte, die mit  $1.45$  bis  $1.49 \text{ \AA}$  etwas kürzer sind als die in kristallinem  $CS_2$  bei  $-123^\circ C$  gefundenen Abstände von  $1.52 \text{ \AA}$  [158]. Die Atomabstände wurden trotzdem nicht fixiert, und auch die geringfügige Abweichung des S-C-S-Winkels von  $180^\circ$  wurde nicht korrigiert. Die Atome des  $CS_2$ -Moleküls wurden nur isotrop verfeinert.

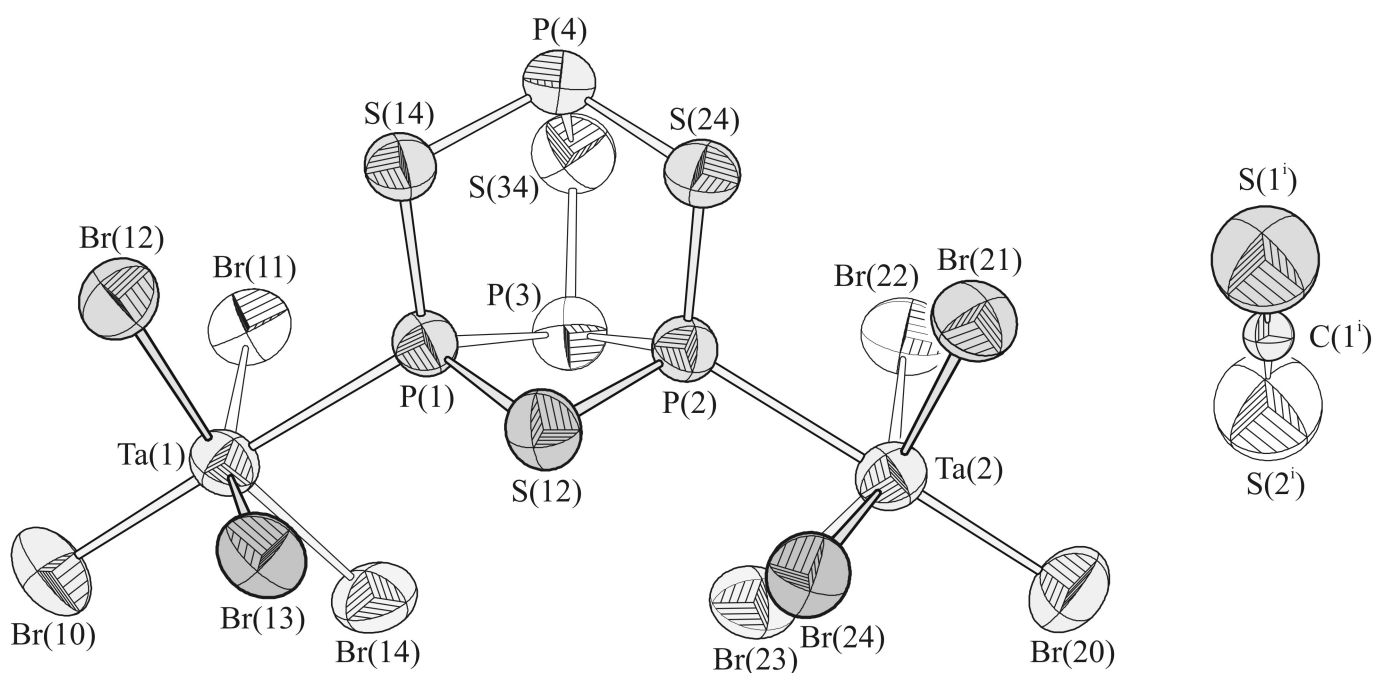
Mit diesem Strukturmodell konvergierten die Verfeinerungen bei den Gütewerten  $R_1 (F_o > 4 \sigma(F_o)) = 0.077$ ,  $wR_2 = 0.157$ ,  $Goof = 0.89$  für die Niobverbindung und  $R_1 (F_o > 4 \sigma(F_o)) = 0.050$ ,  $wR_2 = 0.118$ ,  $Goof = 0.97$  für die Tantalverbindung.

Die Bromidaddukt-moleküle  $(MBr_5)_2(\beta-P_4S_4)$  sind isomorph zu den im vorhergehenden Abschnitt beschriebenen Chloridaddukt-molekülen, die äquivalenten basalen Phosphoratome des zentralen  $\beta-P_4S_4$ -Käfigs sind also ebenfalls mit je einer  $MBr_5$ -Einheit verknüpft. Ein Bromidaddukt-molekül  $(TaBr_5)_2(\beta-P_4S_4)$  und eines der angrenzenden  $CS_2$ -Moleküle sind exemplarisch in Abbildung 3.12 dargestellt. Auch in den Bromidaddukt-molekülen besitzen die Metallatome eine verzerrt oktaedrische Koordinationssphäre. Chlorid- und Bromidatome unterscheiden sich kaum in ihrer Anordnung relativ zum Käfig. Die Abstände zwischen den Metallatomen und den von den vier äquatorialen Bromatomen gebildeten Ebenen betragen:

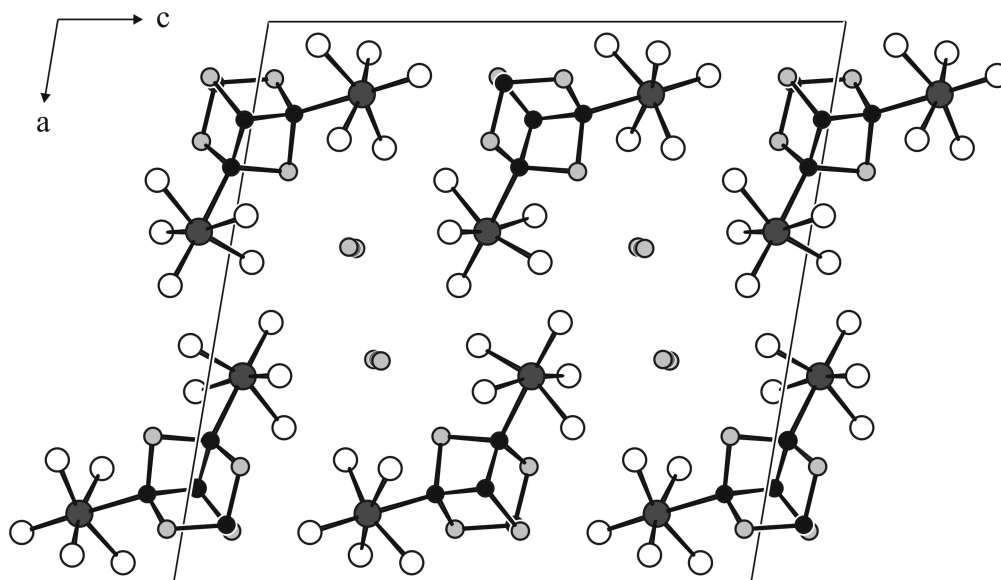
$0.375(1)$  und  $0.401(1) \text{ \AA}$  in  $(TaBr_5)_2(\beta-P_4S_4)$  [ $0.064(1) / 0.049(1) \text{ \AA}$ ];

$0.410(3)$  und  $0.430(3) \text{ \AA}$  in  $(NbBr_5)_2(\beta-P_4S_4)$  [ $0.077(2) / 0.052(2) \text{ \AA}$ ];

[Angaben in Klammern: jeweilige mittlere Abweichung der Bromatompositionen von den Ebenen].



**Abbildung 3.12.** Moleküle im Addukt  $(\text{TaBr}_5)_2(\beta\text{-P}_4\text{S}_4) \cdot 0.5\text{CS}_2$ . Die Schwingungsellipsoide umfassen 70 % der Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Atome. Die Atome der  $\text{CS}_2$ -Moleküle wurden isotrop verfeinert. (i):  $x, -y, z-1/2$ .



**Abbildung 3.13.** (010) Projektion der Struktur von  $(\text{TaBr}_5)_2(\beta\text{-P}_4\text{S}_4) \cdot 0.5\text{CS}_2$ . Ta: dunkelgrau; Br: weiß; P: schwarz; S: hellgrau; C: mittelgrau.

Die Moleküle sind im Kristall jedoch anders angeordnet als die Moleküle der Chloridaddukte, zudem sind Lösungsmittelmoleküle in den Kristallen eingebaut. In der Kristallstruktur sind Schichten von Molekülen entlang [010] gestapelt, wobei relativ große, röhrenartige Hohlräume zwischen den Molekülen verbleiben, die mit den linearen CS<sub>2</sub>-Molekülen des Lösungsmittels gefüllt sind und sich ebenfalls in Richtung [010] erstrecken, siehe Abbildung 3.13. Die kürzesten Abstände der CS<sub>2</sub>-Moleküle zu den umgebenden Bromatomen betragen 3.87 und 3.97 Å, zu angrenzenden CS<sub>2</sub>-Molekülen 3.65 und 3.96 Å und sind damit recht groß, es herrschen also nur schwache Wechselwirkungen zwischen Lösungsmittelmolekülen und angrenzenden Molekülen. Die kürzesten Abstände zwischen den Addukt-molekülen betragen 3.58 bzw. 3.62 Å (S...Br), 3.72 Å (P...Br) und 3.76 bzw. 3.79 Å (Br...Br), über van der Waals-Bindungen hinausgehende Wechselwirkungen sind somit auch zwischen diesen Addukt-molekülen nicht vorhanden.

Mit zunehmender Lagerungszeit der Kristalle läßt sich eine Abnahme der Beugungsintensität bei röntgenographischen Untersuchungen beobachten und die Kristalle zersetzen sich allmählich, was auf ein Herausdiffundieren dieser CS<sub>2</sub>-Moleküle aus den Röhren zurückzuführen sein könnte. Maximal kann ein CS<sub>2</sub>-Molekül pro packungsbildendem Addukt-molekül in den Kristallen enthalten sein. Die Verfeinerung der Kristallstrukturen von Kristallen beider Verbindungen ergab einen CS<sub>2</sub>-Gehalt von ca. 0.5 bis 0.6, d. h. im Mittel ist nur etwa die Position jedes zweiten CS<sub>2</sub>-Moleküls besetzt. Vermutlich ist aber im Inneren des Kristalls die Besetzung dieser Lösungsmittelpositionen noch deutlich größer und in den Randbereichen dagegen kaum noch Lösungsmittel vorhanden.

### 3.2.2 b RAMANSPEKTROSKOPIE

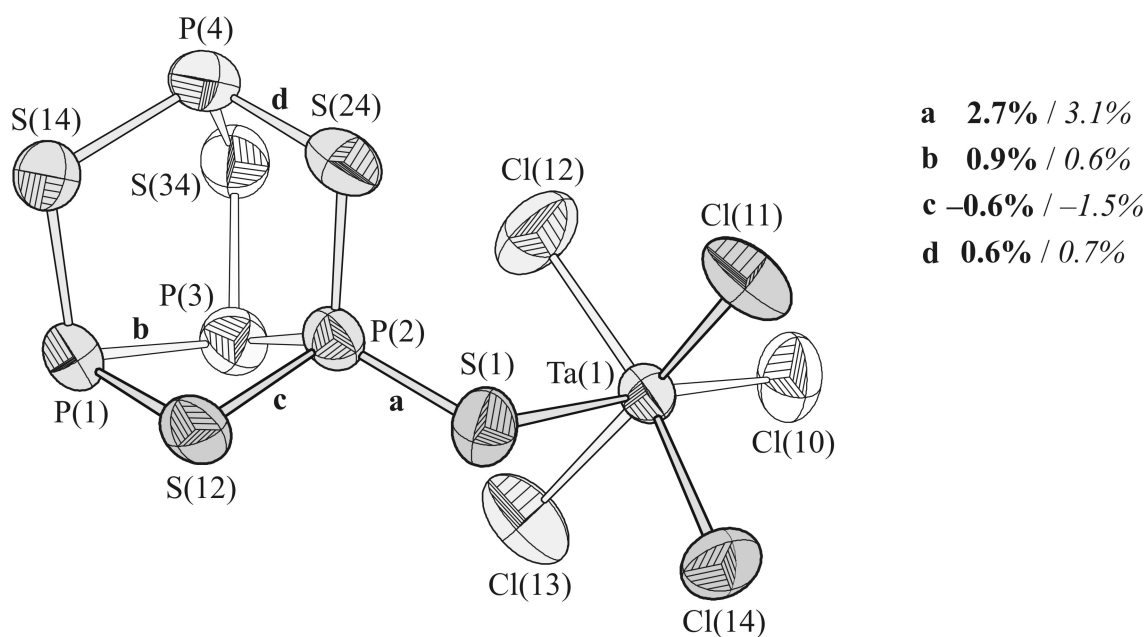
Die Ramanintensitäten in den Spektren der Bromidaddukte sind sehr gering. Die Verbindungen sind offenbar für die Aufnahme von Ramanspektren guter Qualität bereits zu intensiv gefärbt, so daß die Anregungsstrahlung weitgehend absorbiert wird und damit kaum Schwingungen anregen kann. Auf eine Abbildung wird deshalb verzichtet.

Die im Spektrum bei ca. 335 und 440 cm<sup>-1</sup> zu findenden Banden stammen von Valenzschwingungen des β-P<sub>4</sub>S<sub>4</sub>-Käfigs, vgl. [70] bzw. Tabelle A.3.2; Signale von Ta-Br-Valenzschwingungen treten unterhalb von ca. 280 cm<sup>-1</sup> auf [159] und sind im Spektrum nur als breite Bande zu erkennen. Die u.a. bei 655 und 878 cm<sup>-1</sup> zu erwartenden CS<sub>2</sub>-Signale [160, 161, 162] konnten nicht beobachtet werden, was auf eine fortgeschrittene Zersetzung der Kristalle unter CS<sub>2</sub>-Verlust zum Zeitpunkt der Messung hindeutet.

### 3.3 (TaCl<sub>5</sub>)( $\alpha$ -P<sub>4</sub>S<sub>5</sub>)

#### 3.3.1 ERGEBNISSE DER EINKRISTALLSTRUKTURANALYSE

Die Adduktverbindung (TaCl<sub>5</sub>)( $\alpha$ -P<sub>4</sub>S<sub>5</sub>) kristallisiert in der Raumgruppe  $P\bar{1}$  mit den Gitterparametern  $a = 6.501(2)$  Å,  $b = 10.177(3)$  Å,  $c = 12.856(3)$  Å,  $\alpha = 97.71(3)^\circ$ ,  $\beta = 103.65(3)^\circ$ ,  $\gamma = 106.27(3)^\circ$ ;  $Z = 2$ . Lösung und Verfeinerung der Kristallstruktur führten zu Gütewerten von  $R_1$  ( $F_o > 4 \sigma(F_o)$ ) = 0.036,  $wR_2 = 0.084$ ,  $Goof = 1.03$ . Des weiteren wurden für eine bessere Vergleichbarkeit der Kristallstrukturdaten mit den Ergebnissen quantenchemischer Rechnungen eine Datensammlung von (TaCl<sub>5</sub>)( $\alpha$ -P<sub>4</sub>S<sub>5</sub>) bei ca.  $-150$  °C sowie Datensammlungen von  $\alpha$ -P<sub>4</sub>S<sub>5</sub>-Kristallen bei  $20$  °C und  $-150$  °C durchgeführt. Kristallographische Daten und Angaben zur Strukturbestimmung können den Tabellen A.1.22 bis A.1.26 entnommen werden. Alle folgenden Angaben beziehen sich auf die bei  $20$  °C durchgeführten Messungen.



**Abbildung 3.14.** Ein Molekül (TaCl<sub>5</sub>)( $\alpha$ -P<sub>4</sub>S<sub>5</sub>). Die Schwingungsellipsoide umfassen 70 % der Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Atome. Die Buchstaben **a** bis **d** bezeichnen die vier stärksten Änderungen der Bindungslängen im Vergleich zu  $\alpha$ -P<sub>4</sub>S<sub>5</sub>. Rechte Seite: Angaben der Längenänderungen in % (**exp.** / **ber.**).

Die Moleküle dieser Adduktverbindung setzen sich aus einem P<sub>4</sub>S<sub>5</sub>-Molekül und einer TaCl<sub>5</sub>-Einheit zusammen, die ähnlich wie in der Verbindung (TaCl<sub>5</sub>)( $\beta$ -P<sub>4</sub>S<sub>6</sub>) und im Unterschied zu (MCl<sub>5</sub>)<sub>2</sub>( $\beta$ -P<sub>4</sub>S<sub>4</sub>) über das terminale Schwefelatom des Käfigs miteinander verbunden sind, Abbildung 3.14. Die P<sub>4</sub>S<sub>5</sub>-Käfige im Adduktmolekül entsprechen in ihrem Aufbau den aus der binären Verbindung  $\alpha$ -P<sub>4</sub>S<sub>5</sub> bekannten [69], die ein  $\beta$ -P<sub>4</sub>S<sub>4</sub>-Grundgerüst mit einem

zusätzlichen terminalen Schwefelatom an einem der beiden äquivalenten Phosphoratome besitzen.

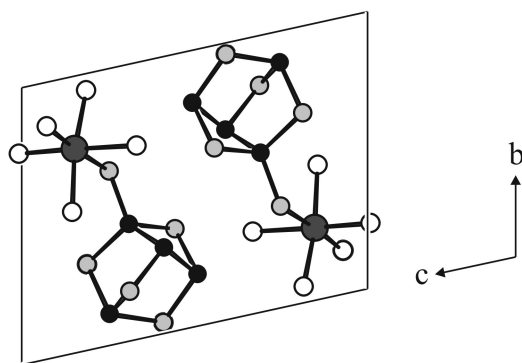
Die Adduktmoleküle sind – wie auch der Käfig  $\alpha$ -P<sub>4</sub>S<sub>5</sub> – völlig unsymmetrisch (Punktgruppe C<sub>1</sub>). Im Gegensatz zum binären  $\alpha$ -P<sub>4</sub>S<sub>5</sub>, welches in der azentrischen Raumgruppe P2<sub>1</sub> kristallisiert und die Kristalle also ausschließlich Moleküle eines Enantiomers enthalten, sind im zentrosymmetrisch kristallisierenden (TaCl<sub>5</sub>)( $\alpha$ -P<sub>4</sub>S<sub>5</sub>) beide Enantiomere vorhanden und werden durch das Inversionszentrum ineinander überführt.

Durch die Koordination der TaCl<sub>5</sub>-Einheit am Käfig kommt es auch in (TaCl<sub>5</sub>)( $\alpha$ -P<sub>4</sub>S<sub>5</sub>) zu signifikanten Änderungen der Bindungslängen im Käfig, wobei sowohl Verkürzungen als auch Verlängerungen einzelner Bindungen beobachtet werden. In Tabelle A.2.2 sind die Bindungslängen für  $\alpha$ -P<sub>4</sub>S<sub>5</sub> und (TaCl<sub>5</sub>)( $\alpha$ -P<sub>4</sub>S<sub>5</sub>) bei 20 °C und –150 °C aufgeführt und die prozentualen Änderungen der einzelnen Bindungen den aus quantenchemischen Rechnungen erhaltenen Ergebnissen gegenübergestellt. Die aus eigenen Kristallstrukturverfeinerungen für  $\alpha$ -P<sub>4</sub>S<sub>5</sub> erhaltenen Werte stimmen qualitativ mit den in der Literatur [60, 163] angegebenen überein. Der Vergleich der Bindungslängen zeigt, daß die P(2)-S(1)-Bindung zwischen Käfig und terminalem Schwefelatom mit einer Verlängerung um ca. 0.05 Å erwartungsgemäß die größte Veränderung erfährt (in der Abbildung mit **a** gekennzeichnet). Weiterhin sind auch die Bindungen zwischen P(1) und P(3) (**b**) bzw. P(4) und S(24) (**d**) im Addukt länger, die Bindung zwischen P(2) und S(12) (**c**) dagegen kürzer als im ungebundenen Käfig. Alle weiteren Änderungen, die nach den quantenchemischen Rechnungen zu erwarten wären, liegen in den Kristallstrukturen im Bereich der dreifachen Standardabweichung für die Bindungslängen.

Die stärksten Veränderungen der Bindungswinkel in der  $\alpha$ -P<sub>4</sub>S<sub>5</sub>-Einheit sind am Phosphoratom P(2) zu beobachten – an diesem Atom treten auch die größten Bindungslängenänderungen auf.

In der Verbindung (TaCl<sub>5</sub>)( $\alpha$ -P<sub>4</sub>S<sub>5</sub>) sind die Tantalatome der TaCl<sub>5</sub>-Einheiten wiederum verzerrt quadratisch pyramidal von Chloratomen bzw. verzerrt oktaedrisch von fünf Chloratomen und einem Schwefelatom umgeben. Durch die Verknüpfung mit dem Käfig über das terminale Schwefelatom ist die Tantalchlorideinheit etwas weiter vom Käfig entfernt als beispielsweise bei (TaCl<sub>5</sub>)( $\alpha$ -P<sub>4</sub>S<sub>4</sub>) und erhält eine zusätzliche Rotationsmöglichkeit um die P(2)-S(1)-Bindungsachse. Die Tantalchlorideinheiten sind relativ zum Käfig so orientiert, daß sich das Chloratom Cl(12) über dem aus P(2), P(3), S(34), P(4) und S(24) gebildeten Fünfring befindet. Die zusätzliche Verzerrung des Oktaeders um Tantal führt zu kurzen Abständen zwischen nicht kovalent gebundenen Atomen S(1)-Cl(14) von 3.19 Å (exp.) bzw. 3.20 Å (ber.). Die Oktaederachse S(1)-Ta(1)-Cl(10) ist ebenfalls leicht geneigt, der Bindungswinkel beträgt 176.3° (exp.) bzw. 176.3° (ber.). Der Abstand zwischen dem Tantalatom und der aus den vier äquatorialen Chloratomen gebildeten Ebene beträgt 0.212(1) Å und die mittlere Abweichung der Positionen der Chloratome von dieser Ebene 0.044(1) Å.

Die Packung der Addukt-moleküle im Kristall ähnelt der für  $(\text{TaCl}_5)(\alpha\text{-P}_4\text{S}_4)$  gefundenen, Abbildung 3.15; auch hier liegen die Moleküle in einer stark verzerrten hexagonal-dichtesten Packung vor. Ein Molekül ist von vierzehn weiteren Molekülen umgeben. Die kürzesten intermolekularen Abstände betragen 3.52 Å ( $\text{Cl}\cdots\text{Cl}$ ), 3.54 Å ( $\text{Cl}\cdots\text{P}$ ), 3.60 Å ( $\text{P}\cdots\text{S}$ ) bzw. 3.38 Å ( $\text{Cl}\cdots\text{S}$ ) und liegen damit etwa im Bereich der Summe der van der Waals-Radien.



**Abbildung 3.15.** Packung der Moleküle  $(\text{TaCl}_5)(\alpha\text{-P}_4\text{S}_5)$ , Projektion entlang  $[100]$ . Ta: dunkelgrau; Cl: weiß; P: schwarz; S: hellgrau.

### 3.3.2 RAMANSPEKTROSKOPIE

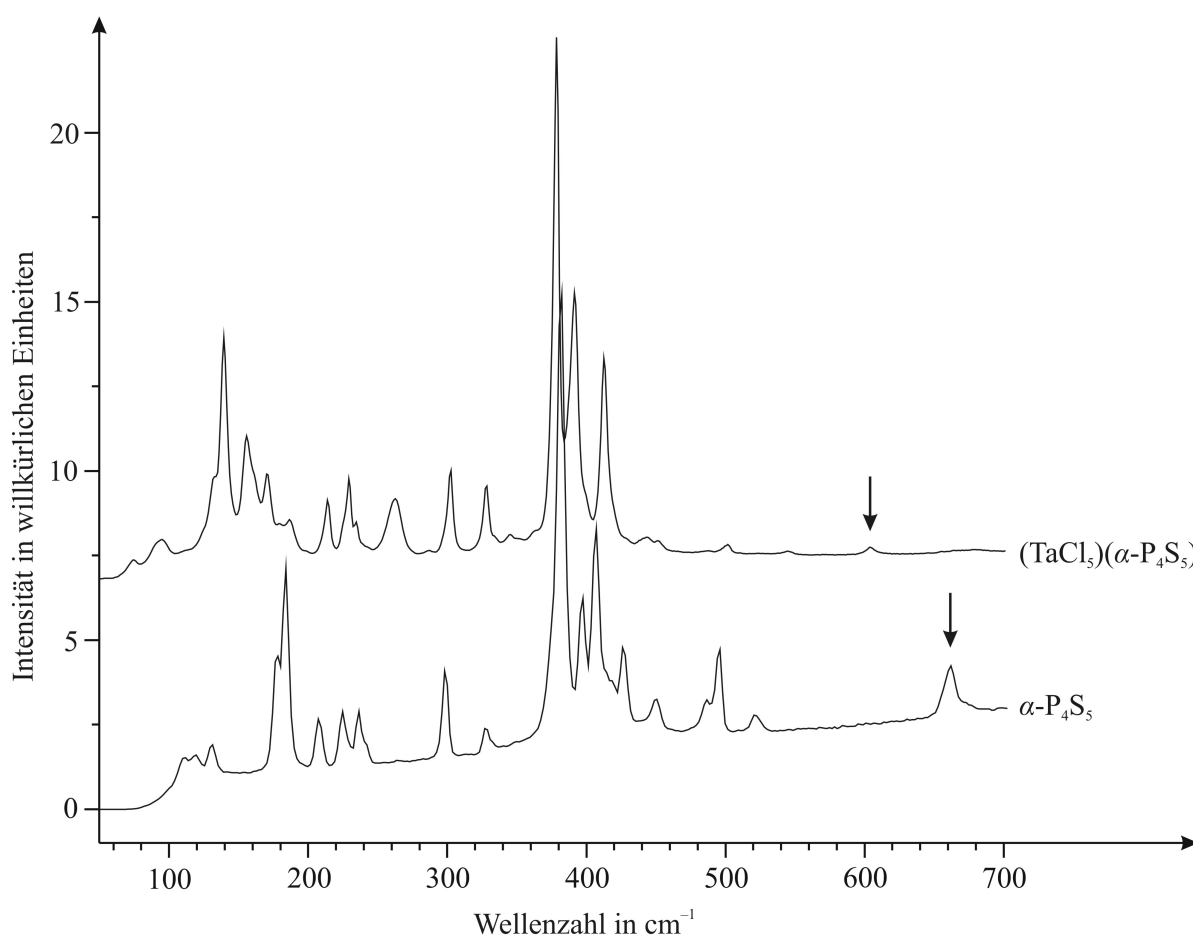
Ramanspektren von  $(\text{TaCl}_5)(\alpha\text{-P}_4\text{S}_5)$  und  $\alpha\text{-P}_4\text{S}_5$  sind in Abbildung 3.16 dargestellt, Tabelle A.3.3 enthält Angaben zu Lage und Intensität der beobachteten Banden.

Die Veränderungen der Bindungssituation des Käfigs spiegeln sich in den Veränderungen im Schwingungsspektrum wieder – das Ramanspektrum der Adduktverbindung  $(\text{TaCl}_5)(\alpha\text{-P}_4\text{S}_5)$  zeigt Unterschiede zum  $\alpha\text{-P}_4\text{S}_5$ -Spektrum. Insbesondere erfährt die  $\text{P-S}_{\text{terminal}}$ -Streckschwingung eine deutliche Rotverschiebung von  $662\text{ cm}^{-1}$  nach  $603\text{ cm}^{-1}$ . Diese Beobachtung steht in direktem Zusammenhang mit der im vorherigen Abschnitt beschriebenen Verlängerung der  $\text{P-S}_{\text{terminal}}$ -Bindung durch Koordination des terminalen Schwefelatoms an die  $\text{TaCl}_5$ -Einheit – die Kraftkonstante für diese Bindung nimmt ab und somit erniedrigt sich auch die Schwingungsfrequenz für die entsprechende Valenzschwingung. Diese Beobachtung wird in Abschnitt 3.6.2 b etwas eingehender diskutiert.

Die im Wellenzahlbereich von ca.  $350$  bis  $550\text{ cm}^{-1}$  auftretenden Banden werden in [164] den P-P- und P-S-Valenzschwingungen des Käfigs zugeordnet. Die Banden unterhalb von ca.  $350\text{ cm}^{-1}$  stammen laut [164] von Käfigdeformationsschwingungen und Gitterschwingungen des Kristalls.



Die Unterschiede im Valenzschwingungsbereich des Käfigmoleküls bei  $(\text{TaCl}_5)(\alpha\text{-P}_4\text{S}_5)$  im Vergleich zu  $\alpha\text{-P}_4\text{S}_5$  lassen sich insgesamt ebenfalls auf die geringfügigen Änderungen der Bindungslängen im Käfig zurückführen. Eine konkrete Zuordnung der Moden ist allerdings – wie bereits bei  $(\text{TaCl}_5)(\alpha\text{-P}_4\text{S}_4)$  – aufgrund der Anzahl und Kopplung der Schwingungen sowie der zufälligen Überlagerung von Banden nicht möglich, denn in den genannten Bereichen liegen auch die Valenz- bzw. Deformationsschwingungen der  $\text{TaCl}_5$ -Einheit im Addukt.

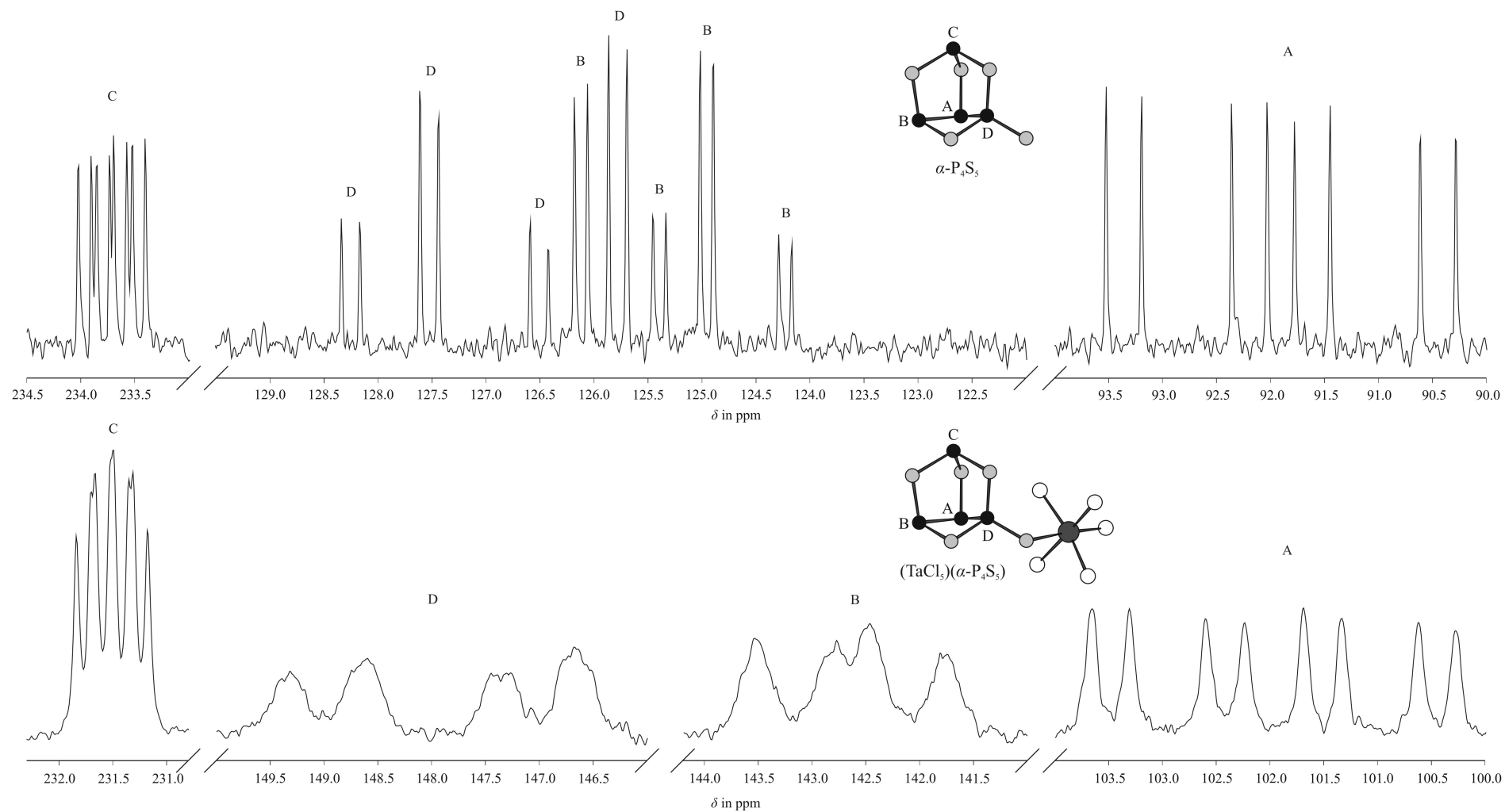


**Abbildung 3.16.** Ramanspektrum von  $\alpha\text{-P}_4\text{S}_5$  (unten) und von der Adduktverbindung  $(\text{TaCl}_5)(\alpha\text{-P}_4\text{S}_5)$  (oben). Die Anregungswellenlänge betrug 633 nm. Die Banden der P-S<sub>terminal</sub>-Streckschwingungen sind mit Pfeilen markiert.

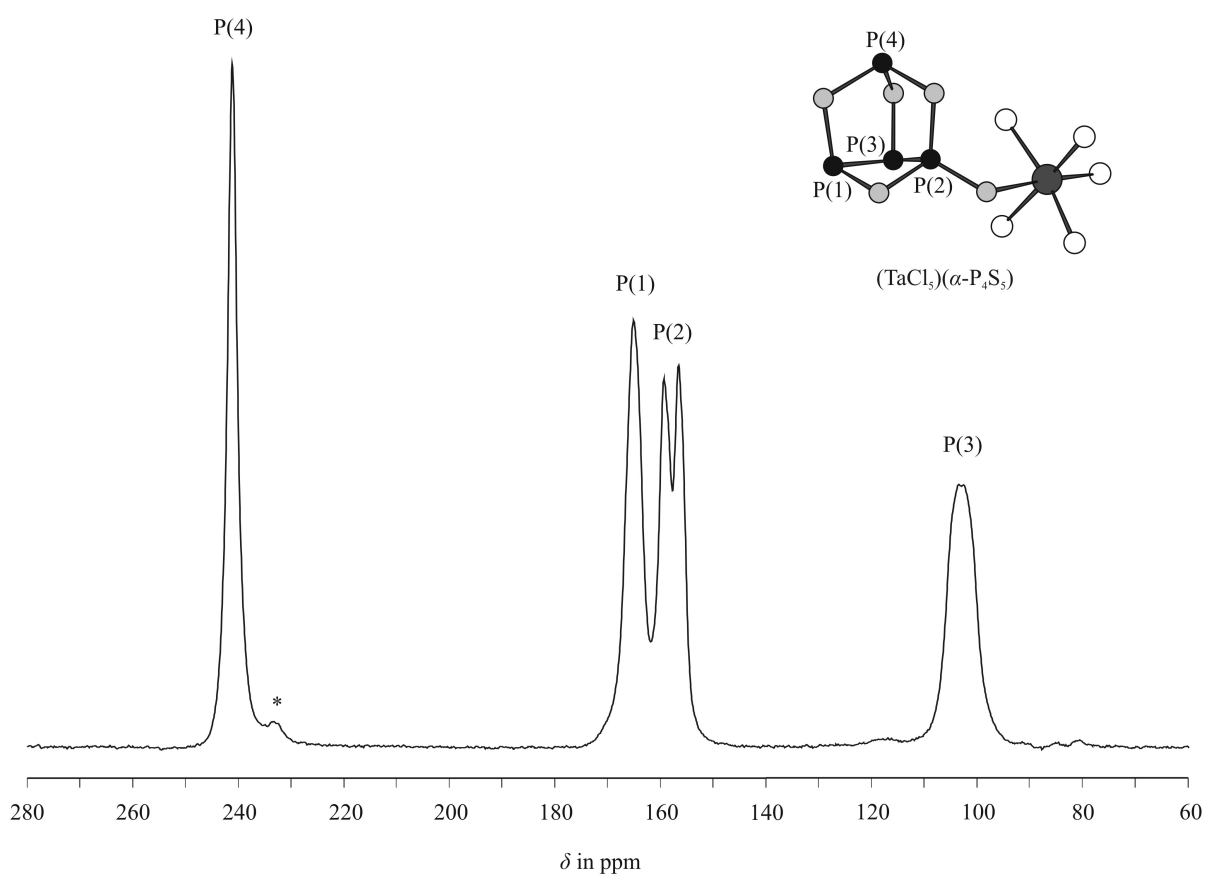
### 3.3.3 NMR-SPEKTROSKOPIE

Von kristallinem  $(\text{TaCl}_5)(\alpha\text{-P}_4\text{S}_5)$  sowie von einer Lösung der Adduktverbindung in  $\text{CS}_2$  wurden  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren aufgenommen. Die Spektren weisen eine deutliche Ähnlichkeit mit den entsprechenden NMR-Spektren von  $(\text{TaCl}_5)(\beta\text{-P}_4\text{S}_4)$  auf. So tritt in den Spektren beider Verbindungen das Signal des apikalen Phosphoratoms bei der höchsten chemischen Verschiebung auf. Allerdings ist das Molekül letzterer Verbindung in Lösung spiegelsymmetrisch, es existieren also nur drei chemisch verschiedene Phosphoratome, hier dagegen sind alle vier Phosphoratome des Käfigs verschieden. In den  $(\text{TaCl}_5)(\alpha\text{-P}_4\text{S}_5)$ -NMR-Spektren sollten also Signale dieser vier nicht-äquivalenten Phosphoratome zu beobachten sein, was auch zutrifft. In Abbildung 3.17 sind die Lösungs-NMR-Spektren des ungebundenen und des an  $\text{TaCl}_5$  gebundenen  $\alpha\text{-P}_4\text{S}_5$ -Käfigs gegenübergestellt. Die chemischen Verschiebungen der  $^{31}\text{P}$ -Kerne ändern sich durch die Koordination um ca. +10 ppm ( $\text{P}_\text{A}$  bzw. P(3); mittleres basales Phosphoratom), +18 ppm ( $\text{P}_\text{B}$  bzw. P(1); basales Phosphoratom), -2 ppm ( $\text{P}_\text{C}$  bzw. P(4); apikales Phosphoratom) und +21 ppm ( $\text{P}_\text{D}$  bzw. P(2); am terminalen Schwefelatom gebundenes Phosphoratom). Auch im NMR-Spektrum ist also erkennbar, daß sich die Bindungssituation des Phosphoratoms P(2) bzw.  $\text{P}_\text{D}$ , welches an das terminale Schwefelatom gebunden ist, am stärksten durch die Koordination verändert.

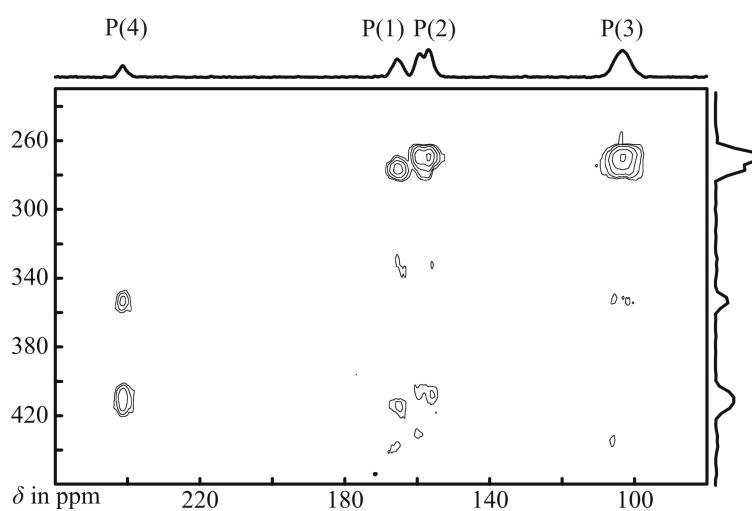
Die koordinative Bindung des Käfigs an Tantal führt wie bei  $(\text{TaCl}_5)_2(\beta\text{-P}_4\text{S}_4)$  vermutlich aufgrund der Quadrupolwechselwirkung zu einer deutlichen Signalverbreiterung. Da hier das terminale Schwefelatom am Tantal koordiniert, findet eine Kopplung über eine zusätzliche Bindung statt und die Verbreiterung ist erkennbar geringer.



**Abbildung 3.17.**  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren von  $\alpha\text{-P}_4\text{S}_5$  (oben) und von  $(\text{TaCl}_5)(\alpha\text{-P}_4\text{S}_5)$  (unten) in  $\text{CS}_2$ . Kennzeichnung der Phosphoratome nach [11].



**Abbildung 3.18a.**  $^{31}\text{P}$ -MAS-NMR-Spektrum von  $(\text{TaCl}_5)(\alpha\text{-P}_4\text{S}_5)$ , aufgezeichnet bei 121.50 MHz (7.05 T) und einer Rotationsgeschwindigkeit von 25 kHz. Das mit \* gekennzeichnete Signal stammt von einer Verunreinigung.



**Abbildung 3.18b.** 2D-EINQ-DQF-CORRELATION- $^{31}\text{P}$ -MAS-NMR-Spektrum von  $(\text{TaCl}_5)(\alpha\text{-P}_4\text{S}_5)$  mit post-C7 recoupling [165, 166]. Das Spektrum wurde bei einer Rotationsgeschwindigkeit von 20 kHz aufgezeichnet. Die F2-Projektion ist oberhalb, die F1-Projektion rechts des 2D-Spektrums dargestellt.

Auch im  $^{31}\text{P}$ -Festkörper-MAS-NMR-Spektrum von  $(\text{TaCl}_5)(\alpha\text{-P}_4\text{S}_5)$ , Abbildungen 3.18a und 3.18b, treten vier Signale der vier nicht-äquivalenten Phosphoratome auf ( $\delta_{\text{P}(3)} = 103$  ppm,  $\delta_{\text{P}(2)} = 158$  ppm,  $\delta_{\text{P}(1)} = 167$  ppm,  $\delta_{\text{P}(4)} = 242$  ppm). Die Zuordnung wurde anhand der dipolaren Kopplungen im 2D-NMR-Spektrum vorgenommen, siehe Abbildung 3.18b bzw. [167]. Die chemischen Verschiebungen der basalen Atome P(1) und P(2) sind wie auch im  $^{31}\text{P}$ -Lösungs-NMR-Spektrum trotz der Koordination an  $\text{TaCl}_5$  sehr ähnlich.

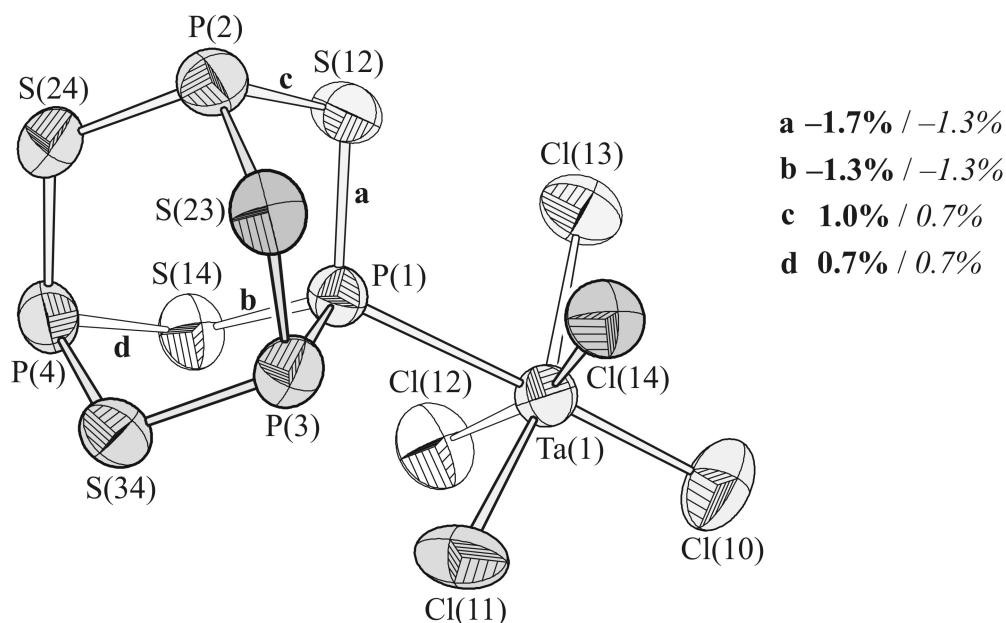
### 3.4 $(MCl_5)(\beta\text{-P}_4\text{S}_5)$ , $M = \text{Nb, Ta}$

#### 3.4.1 ERGEBNISSE DER EINKRISTALLSTRUKTURANALYSEN

Die isotypen Verbindungen  $(\text{NbCl}_5)(\beta\text{-P}_4\text{S}_5)$  und  $(\text{TaCl}_5)(\beta\text{-P}_4\text{S}_5)$  kristallisieren in der Raumgruppe  $P2_1/n$ . Die Gitterparameter und Gütewerte der Kristallstrukturverfeinerungen betragen:

- $(\text{NbCl}_5)(\beta\text{-P}_4\text{S}_5)$ :  $a = 6.867(2) \text{ \AA}$ ,  $b = 13.122(3) \text{ \AA}$ ,  $c = 17.299(4) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 98.82(3)^\circ$ ;  
 $R_1 (F_o > 4 \sigma(F_o)) = 0.024$ ,  $wR_2 = 0.069$ ,  $\text{GooF} = 1.16$ ;  $Z = 4$ ;
- $(\text{TaCl}_5)(\beta\text{-P}_4\text{S}_5)$ :  $a = 6.888(2) \text{ \AA}$ ,  $b = 13.143(3) \text{ \AA}$ ,  $c = 17.482(4) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 98.90(3)^\circ$ ;  
 $R_1 (F_o > 4 \sigma(F_o)) = 0.023$ ,  $wR_2 = 0.049$ ,  $\text{GooF} = 1.02$ ;  $Z = 4$ .

Des weiteren wurden für eine bessere Vergleichbarkeit der Kristallstrukturdaten mit den Ergebnissen quantenchemischer Rechnungen eine Datensammlung von  $(\text{TaCl}_5)(\beta\text{-P}_4\text{S}_5)$  bei ca.  $-150^\circ\text{C}$  sowie Datensammlungen von  $\beta\text{-P}_4\text{S}_5$ -Kristallen bei  $20^\circ\text{C}$  und  $-150^\circ\text{C}$  durchgeführt. Die aus eigenen Kristallstrukturverfeinerungen für  $\beta\text{-P}_4\text{S}_5$  erhaltenen Bindungslängen und Bindungswinkel stimmen qualitativ mit den in der Literatur [122] angegebenen überein. Angaben zur Datensammlung und zur Kristallstrukturbestimmung sind in den Tabellen A.1.27 bis A.1.34 zusammengefaßt. Alle im Text folgenden Angaben beziehen sich auf die bei  $20^\circ\text{C}$  durchgeführten Messungen.



**Abbildung 3.19.** Ein Molekül  $(\text{TaCl}_5)(\beta\text{-P}_4\text{S}_5)$ . Die Schwingungsellipsoide umfassen 70 % der Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Atome. Die Buchstaben **a** bis **d** bezeichnen die vier stärksten Änderungen der Bindungslängen im Vergleich zu  $\beta\text{-P}_4\text{S}_5$ . Rechte Seite: Angaben der Längenänderungen in % (**exp.** / **ber.**).

Die Adduktverbindungen  $(\text{NbCl}_5)(\beta\text{-P}_4\text{S}_5)$  bzw.  $(\text{TaCl}_5)(\beta\text{-P}_4\text{S}_5)$  sind strukturell eng mit  $(\text{TaCl}_5)(\alpha\text{-P}_4\text{S}_4)$  verwandt. Auch hier sind die Käfigmoleküle über ein Phosphoratom mit den Metallchlorideinheiten verbunden;  $\beta\text{-P}_4\text{S}_5$  kann formal aus  $\alpha\text{-P}_4\text{S}_4$  erhalten werden, indem ein Schwefelatom in eine der zwei P-P-Hanteln eingebaut wird. Die Verknüpfung mit der  $\text{MCl}_5$ -Einheit zum Adduktmolekül erfolgt über ein Phosphoratom der verbleibenden P-P-Hantel, Abbildung 3.19. Die Käfigsymmetrie ist niedriger als bei  $\alpha\text{-P}_4\text{S}_4$ ,  $\beta\text{-P}_4\text{S}_5$ -Moleküle besitzen in Lösung die Punktgruppensymmetrie  $\text{C}_{2v}$ . Die gebildeten Adduktmoleküle können in Lösung maximal  $\text{C}_s$ -Symmetrie aufweisen, sind im Kristall aber völlig unsymmetrisch, und die Abweichung von der „idealen“  $\text{C}_s$ -Symmetrie ist etwas größer als bei  $(\text{TaCl}_5)(\alpha\text{-P}_4\text{S}_4)$ . Die Diederwinkel  $\text{P}(3)\text{-P}(1)\text{-M}(1)\text{-Cl}(11)$  und  $\text{P}(3)\text{-P}(1)\text{-M}(1)\text{-Cl}(14)$  betragen  $35.4^\circ$  und  $-55.5^\circ$  für  $M = \text{Nb}$ ,  $\text{Ta}$ , quantenchemische Rechnungen für  $(\text{TaCl}_5)(\beta\text{-P}_4\text{S}_5)$  ergaben Winkel von  $45.3^\circ$  und  $-46.1^\circ$ .

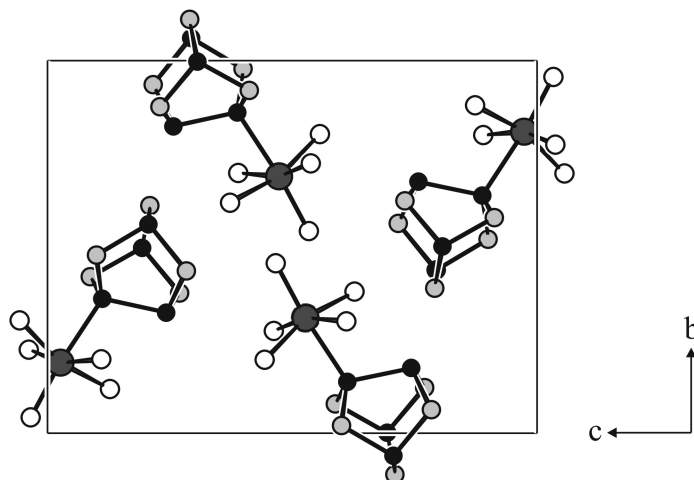
Die  $\text{MCl}_5\text{P}$ -Oktaeder sind wiederum deutlich verzerrt. Der  $\text{P}(1)\text{-M}(1)\text{-Cl}(10)$  Bindungswinkel beträgt für  $M = \text{Nb}$   $174.9^\circ$ , für  $M = \text{Ta}$   $175.1^\circ$  (exp.) bzw.  $174.9^\circ$  (ber.). Die Abstände der Metallatome zu den Ebenen, die von den vier äquatorialen Chloratomen aufgespannt werden, betragen  $0.358(1)$  und  $0.336(1)$  Å für  $M = \text{Nb}$ ,  $\text{Ta}$  (mittlere Abweichung der Chlorpositionen von diesen Ebenen:  $0.010(1)$  Å für  $M = \text{Nb}$ ,  $\text{Ta}$ ).

Auch der  $\beta\text{-P}_4\text{S}_5$ -Käfig wird durch die Addition der  $\text{MCl}_5$ -Einheiten und die damit einhergehende Veränderung von einzelnen Bindungslängen und Bindungswinkeln leicht verzerrt. Die Bindungen des am Metall koordinierenden Phosphoratoms  $\text{P}(1)$  sind – wie bereits bei  $(\text{TaCl}_5)(\alpha\text{-P}_4\text{S}_4)$  diskutiert – deutlich verkürzt (siehe zum Beispiel Abbildung 3.19: (a) und (b)), was sich auch in der Aufweitung der entsprechenden Bindungswinkel widerspiegelt. Die an die Bindungen von  $\text{P}(1)$  angrenzenden Bindungen  $\text{P}(2)\text{-S}(12)$  (c) und  $\text{P}(4)\text{-S}(14)$  (d) sind dagegen verlängert und auch hier findet man eine Verkleinerung der Bindungswinkel an  $\text{S}(12)$  und  $\text{S}(14)$ . Die quantenchemische Optimierung der Atomkoordinaten beider Moleküle führt zu ähnlichen Ergebnissen, Tabelle A.2.3. Die berechnete Verlängerung der  $\text{P}(1)\text{-P}(3)$ -Bindung wird dagegen im kristallinen Zustand nicht beobachtet.

Die Anordnung der Moleküle  $(\text{TaCl}_5)(\alpha\text{-P}_4\text{S}_4)$  und  $(\text{MCl}_5)(\beta\text{-P}_4\text{S}_5)$  im Kristall ist trotz unterschiedlicher Raumgruppensymmetrie aufgrund der vergleichbaren Molekülgestalt sehr ähnlich, Abbildung 3.20. Die  $(\text{MCl}_5)(\beta\text{-P}_4\text{S}_5)$ -Moleküle haben innerhalb der entlang  $[001]$  gestapelten Schichten einen größeren Abstand zueinander im Vergleich zur Packung der  $(\text{TaCl}_5)(\alpha\text{-P}_4\text{S}_4)$ -Moleküle, wodurch Moleküle aus darüber und darunter liegenden Schichten die entstehenden Lücken teilweise ausfüllen können und der Abstand zwischen den Schichten kleiner wird. Auf zwei Schichten A und B folgen außerdem zwei Schichten A' und B' in der  $(\text{MCl}_5)(\beta\text{-P}_4\text{S}_5)$ -Molekülpackung, in denen die Moleküle jeweils um  $180^\circ$  gedreht und um  $\frac{1}{2} \mathbf{b}$  zu den A- bzw. B-Schichten versetzt sind ( $2_1$ -Schraubenachse). Auch hier ist jedes Molekül von vierzehn weiteren Molekülen umgeben.

Die Ausbildung einer komplizierteren Packung der Moleküle, wie sie bei  $(\text{MCl}_5)(\beta\text{-P}_4\text{S}_5)$  und anders als bei den anderen Phosphorsulfidaddukten realisiert wird, ist einfach darauf

zurückzuführen, daß für diese Packung die freie Energie kleiner ist als für alle anderen möglichen Packungen [150].



**Abbildung 3.20.** Packung der Moleküle  $(\text{TaCl}_5)(\beta\text{-P}_4\text{S}_5)$  im Kristall, Projektion entlang [100]. Ta: dunkelgrau; Cl: weiß; P: schwarz; S: hellgrau.

### 3.4.2 RAMANSPEKTROSKOPIE

Von den Addukten  $(\text{NbCl}_5)(\beta\text{-P}_4\text{S}_5)$  und  $(\text{TaCl}_5)(\beta\text{-P}_4\text{S}_5)$  sowie von  $\beta\text{-P}_4\text{S}_5$  wurden Raman-spektren aufgenommen. In Abbildung 3.21 und Tabelle A.3.4 sind die Spektren der Verbindungen gegenübergestellt. Das Spektrum von  $(\text{NbCl}_5)(\beta\text{-P}_4\text{S}_5)$  zeigt nur sehr schwache Intensitäten, weshalb auf eine Abbildung verzichtet wird.

Eine allgemeine Einteilung der Spektren läßt sich auch hier vornehmen [62]. Die Deformationsschwingungsbereiche und Valenzschwingungsbereiche sind relativ klar getrennt und liegen zwischen etwa  $130$  und  $340\text{ cm}^{-1}$  bzw.  $340$  und  $480\text{ cm}^{-1}$ .

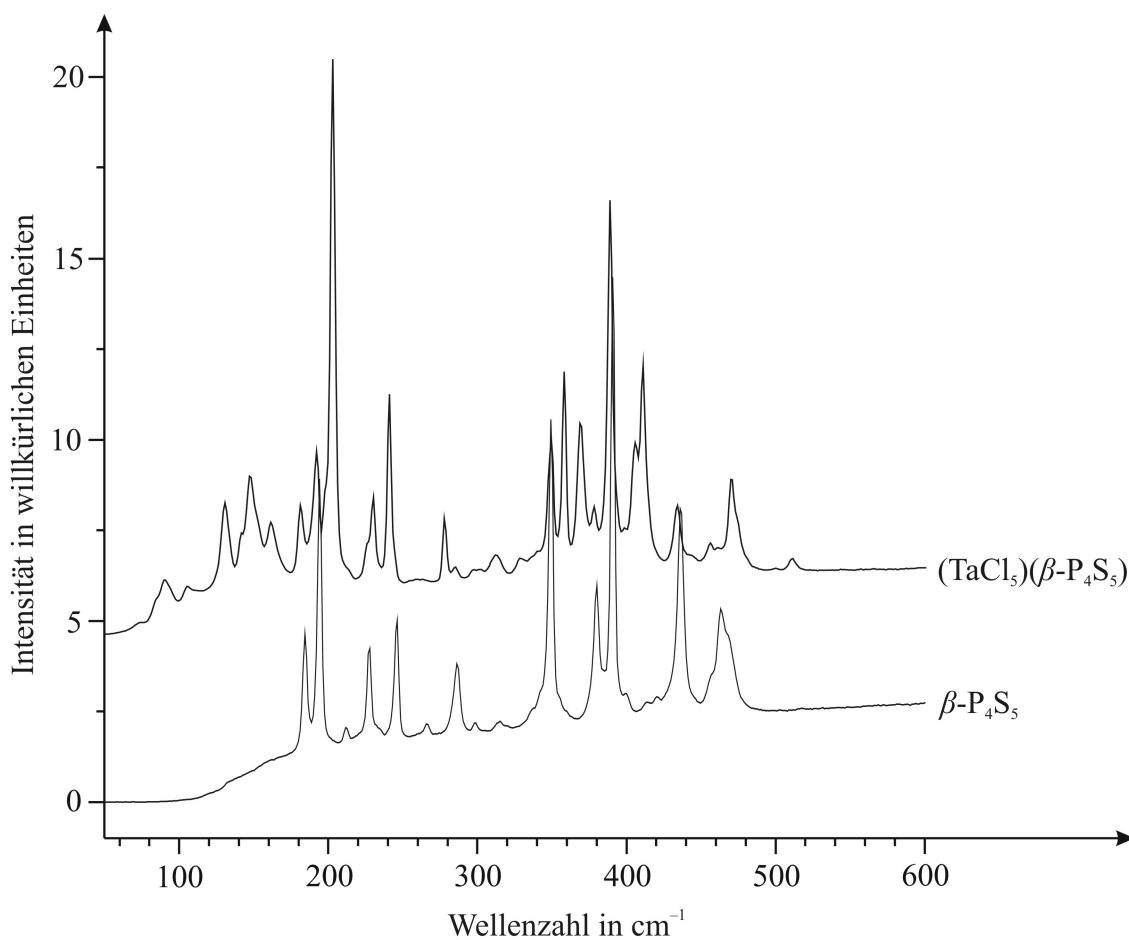
Aufgrund der verhältnismäßig schwachen Bindung zwischen den beiden Atomen der Phosphorhantel sollte die Bande der P-P-Valenzschwingung nach [62] bei niedrigen Wellenzahlen, ca.  $350\text{ cm}^{-1}$ , zu finden sein. Die P-P-Bindung des Käfigs verändert sich durch die Koordination an Tantal nur wenig, die Lage dieser Schwingungsbande im Spektrum sollte sich demnach auch nur geringfügig ändern. Dies ist in der Tat der Fall – sowohl im Spektrum des ungebundenen als auch im Spektrum des koordinierenden Käfigs treten intensive Banden bei ungefähr  $350\text{ cm}^{-1}$  auf.

Die bei Wellenzahlen oberhalb von  $450\text{ cm}^{-1}$  auftretenden Banden werden in [62] den Streckschwingungen des verbrückenden Schwefelatoms S(24) von  $\beta\text{-P}_4\text{S}_5$  zugeordnet; diese Zuordnung kann auch für die Adduktverbindung getroffen werden. Die durch die Koordination der  $\text{TaCl}_5$ -Einheit hervorgerufene geringfügige Blauverschiebung der in diesem Bereich liegenden Banden von  $463 / 468\text{ cm}^{-1}$  ( $\beta\text{-P}_4\text{S}_5$ ) zu  $470 / 475\text{ cm}^{-1}$  ( $(\text{TaCl}_5)(\beta\text{-P}_4\text{S}_5)$ )



steht dann im Einklang mit der leichten Verkürzung der P(2)-S(24)- und P(4)-S(24)-Bindungen, Tabelle A.2.3. Eine direkte Zuordnung weitere Banden ist nicht möglich.

Im Spektrum des koordinierenden Käfigs treten zusätzliche Banden bei 358, 368, 405, 411  $\text{cm}^{-1}$  und 203  $\text{cm}^{-1}$  auf, die Valenz- und Deformationsschwingungen der  $\text{TaCl}_5$ -Einheit zugeordnet werden, vgl. auch  $(\text{TaCl}_5)(\text{Ph}_3\text{P})$ -Spektrum, Abbildung 3.28.

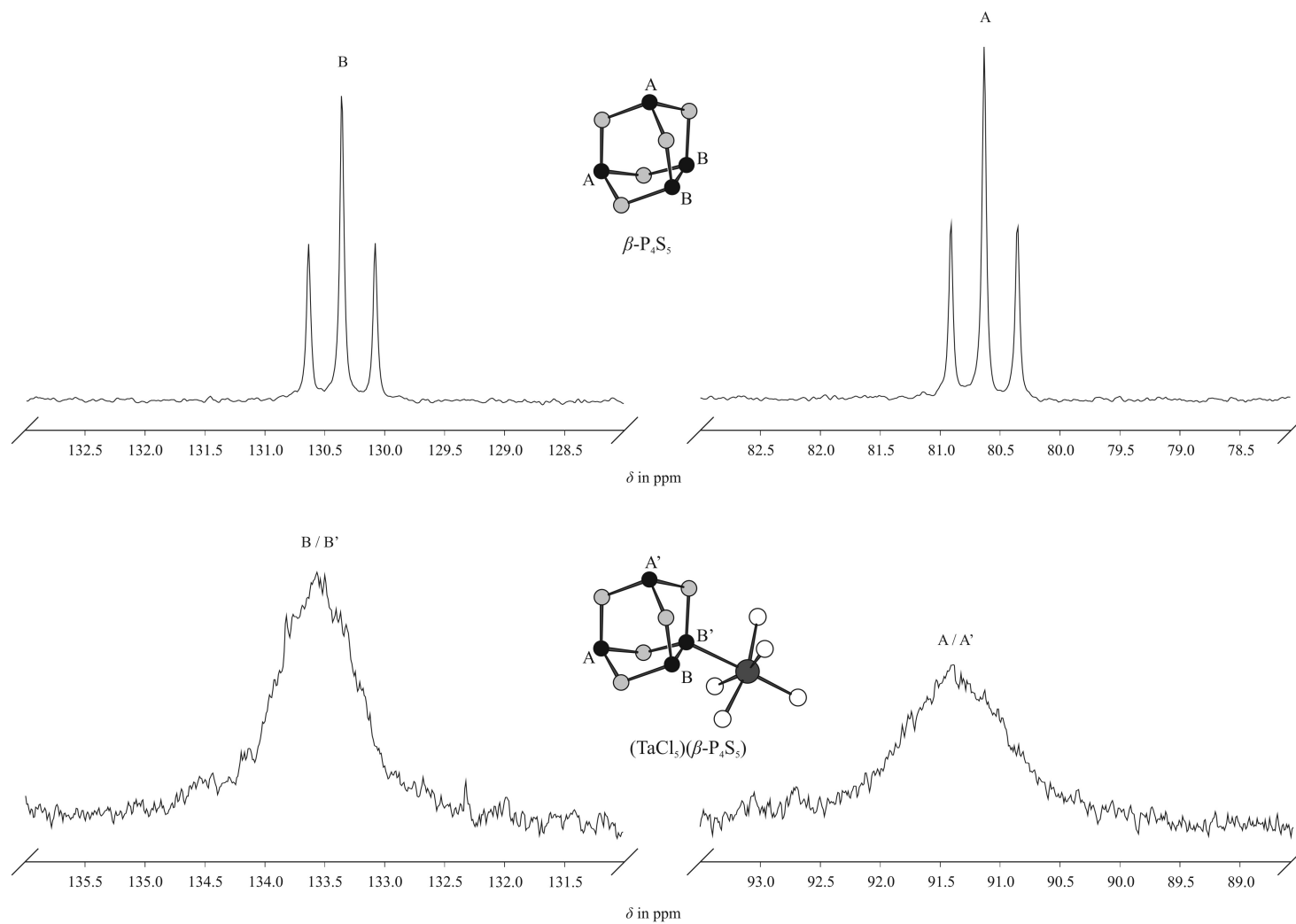


**Abbildung 3.21.** Ramanspektrum von  $\beta\text{-P}_4\text{S}_5$  (unten) und von der Adduktverbindung  $(\text{TaCl}_5)(\beta\text{-P}_4\text{S}_5)$  (oben). Die Anregungswellenlänge betrug 633 nm.

### 3.4.3 NMR-SPEKTROSKOPIE

(TaCl<sub>5</sub>)( $\beta$ -P<sub>4</sub>S<sub>5</sub>)-Kristalle wurden in CS<sub>2</sub> gelöst und ein <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum dieser Lösung aufgenommen. Abbildung 3.22 zeigt Ausschnitte aus diesem <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum sowie aus dem NMR-Spektrum einer Lösung von  $\beta$ -P<sub>4</sub>S<sub>5</sub> in CS<sub>2</sub> zum Vergleich.  $\beta$ -P<sub>4</sub>S<sub>5</sub> besitzt in Lösung C<sub>2v</sub>-Symmetrie, je zwei der vier Phosphoratome in  $\beta$ -P<sub>4</sub>S<sub>5</sub> sind also chemisch äquivalent, d. h. die ausschließlich an Schwefel gebundenen Phosphoratome, nach [11] mit A bezeichnet, und die Phosphoratome der Hantel, nach [11] mit B bezeichnet, liefern insgesamt zwei Signale mit unterschiedlichen chemischen Verschiebungen. Durch die Koordination der TaCl<sub>5</sub>-Einheit an einem Phosphoratom des Phosphorsulfidkäfigs sollte eine Aufspaltung dieser Signale erfolgen, da im Adduktmolekül alle vier Phosphoratome chemisch verschieden sind. Im Lösungs-NMR-Spektrum des Adduktes sind aber ebenfalls nur zwei Signale zu beobachten, die jedoch so stark verbreitert sind, daß eine Aufspaltung – falls vorhanden – trotzdem nicht erkennbar wäre. Möglicherweise findet in Lösung ein Austausch der TaCl<sub>5</sub>-Einheit zwischen den beiden Hantelphosphoratomen statt. Denkbar wäre auch das Vorliegen einer  $\eta^2$ -Koordination der TaCl<sub>5</sub>-Einheit an die P-P-Hantel, was allerdings mit Blick auf die bisher gefundenen Koordinationsvarianten als eher unwahrscheinlich angesehen wird. Die chemischen Verschiebungen ändern sich hierbei um etwa +11 ppm für die Phosphoratome A und etwa +3 ppm für die Phosphoratome B.

<sup>31</sup>P-Festkörper-MAS-NMR-Messungen an feinpulvrigem (TaCl<sub>5</sub>)( $\beta$ -P<sub>4</sub>S<sub>5</sub>) zeigten, daß sich die Probe unter Bildung u. a. von P<sub>4</sub>S<sub>3</sub> zersetzt. Auf eine Abbildung des Festkörper-NMR-Spektrums wird deshalb verzichtet.

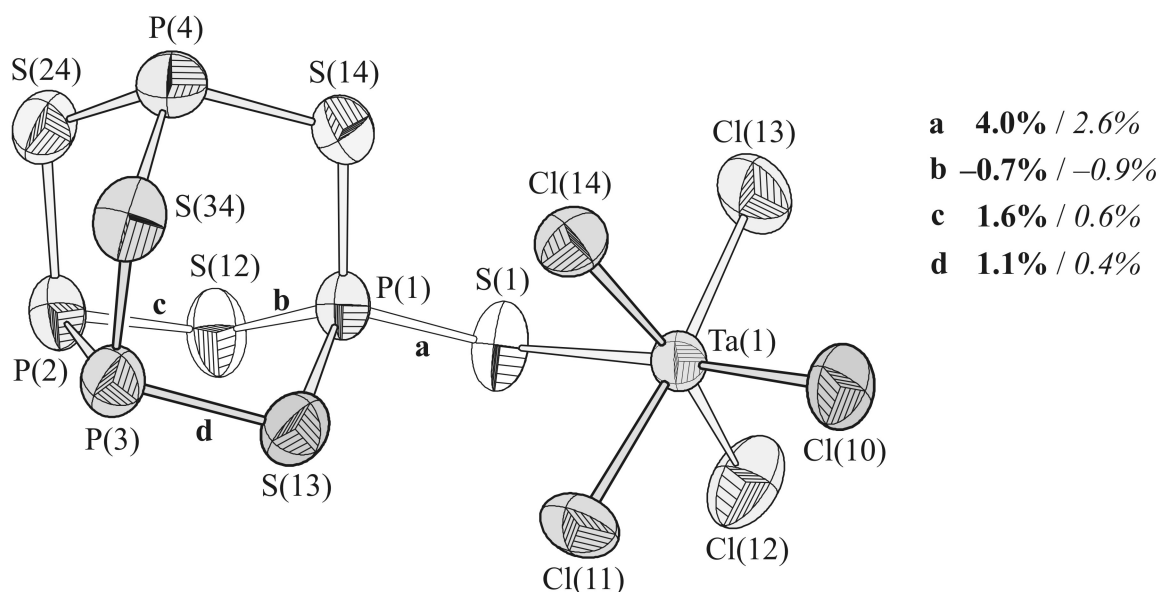


**Abbildung 3.22.**  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren von  $\beta\text{-P}_4\text{S}_5$  (oben) und von  $(\text{TaCl}_5)(\beta\text{-P}_4\text{S}_5)$  (unten) in  $\text{CS}_2$ . Kennzeichnung der Phosphoratome nach [11].

## 3.5 (TaCl<sub>5</sub>)( $\beta$ -P<sub>4</sub>S<sub>6</sub>)

### 3.5.1 ERGEBNISSE DER EINKRISTALLSTRUKTURANALYSE

Die Verfeinerung der Kristallstruktur von (TaCl<sub>5</sub>)( $\beta$ -P<sub>4</sub>S<sub>6</sub>) konvergierte in der Raumgruppe  $P\bar{1}$  bei den Gütewerten  $R_1$  ( $F_o > 4 \sigma(F_o)$ ) = 0.032,  $wR_2$  = 0.084,  $Goof$  = 1.01. Die Gitterparameter betragen  $a$  = 6.802(2) Å,  $b$  = 11.088(3) Å,  $c$  = 11.528(3) Å,  $\alpha$  = 101.51(3)°,  $\beta$  = 95.88(3)°,  $\gamma$  = 103.22(3)°;  $Z$  = 2. Weitere Angaben zur Datensammlung und zur Kristallstrukturbestimmung sind in den Tabellen A.1.35 bis A.1.37 aufgeführt.



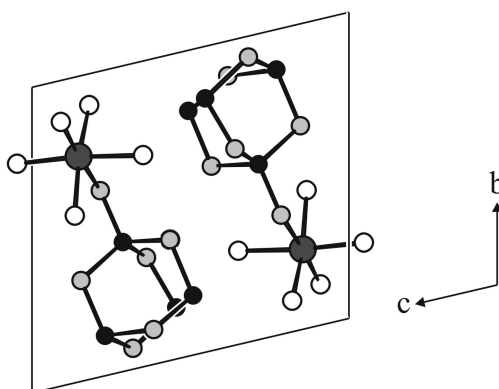
**Abbildung 3.23.** Ein Molekül (TaCl<sub>5</sub>)( $\beta$ -P<sub>4</sub>S<sub>6</sub>). Die Schwingungsellipsoide umfassen 70 % der Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Atome. Die Nomenklatur des  $\beta$ -P<sub>4</sub>S<sub>6</sub> wurde aus [10] übernommen. Die Buchstaben **a** bis **d** bezeichnen die vier stärksten Änderungen der Bindungslängen im Vergleich zu  $\beta$ -P<sub>4</sub>S<sub>6</sub>. Rechte Seite: Angaben der Längenänderungen in % (**exp.** / **ber.**).

(TaCl<sub>5</sub>)( $\beta$ -P<sub>4</sub>S<sub>6</sub>) stellt das Addukt aus einem  $\beta$ -P<sub>4</sub>S<sub>6</sub>-Käfig und einer monomeren TaCl<sub>5</sub>-Einheit dar, Abbildung 3.23.  $\beta$ -P<sub>4</sub>S<sub>6</sub> kann aus  $\beta$ -P<sub>4</sub>S<sub>5</sub> durch Addition eines terminalen Schwefelatoms an ein PS<sub>3</sub>-Phosphoratom erhalten werden. Im Addukt koordiniert dieses terminale Schwefelatom des Käfigs das Tantalatom, wodurch ein verzerrtes TaCl<sub>5</sub>S-Oktaeder gebildet wird. Die TaCl<sub>5</sub>-Einheit ist leicht vom Käfig weg geneigt, der Bindungswinkel S(1)-Ta(1)-Cl(10) beträgt 173.6° (exp.) bzw. 173.5° (ber.). Die äquatorialen Chloratome liegen auch bei diesem Addukt nicht in einer Ebene mit dem Tantalatom – der Abstand des Tantalatoms zu dieser Ebene beträgt 0.206(1) Å (mittlerer Abstand der Chloratome zu dieser Ebene: 0.063(1) Å). Die TaCl<sub>5</sub>-Einheit ist so zum Käfig orientiert, daß sich das Chloratom Cl(14) über dem aus P(1), S(13), P(3), S(34), P(4) und S(14) gebildeten Sechsring befindet, woraus kurze intramolekulare Atomabstände zwischen den Atomen S(1) und Cl(12) von

3.16 Å (exp.) bzw. 3.19 Å (ber.) und zwischen Cl(14) und S(14) von 3.38 Å (exp.) bzw. 3.49 Å (ber.) resultieren.

$\beta$ -P<sub>4</sub>S<sub>6</sub> wurde bereits in ungebundener Form röntgenographisch charakterisiert [10] und kann vom  $\alpha$ -P<sub>4</sub>S<sub>5</sub>-Käfig abgeleitet werden, indem formal ein weiteres Schwefelatom in eine der zwei noch vorhandenen basalen P-P-Bindungen eingebaut wird. Das so erhaltene Molekül weist C<sub>s</sub>-Symmetrie auf, das durch Addition der TaCl<sub>5</sub>-Einheit gebildete Addukt dagegen ist unsymmetrisch (Punktgruppe C<sub>1</sub>). Auch bei der Bildung dieses Adduktes treten kleine Veränderungen im Käfig auf.

Der Vergleich der aus der Kristallstrukturverfeinerung bzw. aus *ab initio* Rechnungen erhaltenen Bindungslängen und Bindungswinkel des am Metall koordinierten  $\beta$ -P<sub>4</sub>S<sub>6</sub>-Käfigs mit denen des ungebundenen Käfigs, Tabelle A.2.4, führt zu ähnlichen Erkenntnissen wie bei (TaCl<sub>5</sub>)( $\alpha$ -P<sub>4</sub>S<sub>5</sub>). Die Bindung **a** zwischen dem terminalen Schwefelatom S(1) und dem Phosphoratom P(1) des Käfigs erfährt die größte Veränderung – aufgrund der Verschiebung von Elektronendichte in Richtung des Tantalatoms ist diese im Addukt um fast 0.08 Å länger. Ebenso sind die zur Bindung P(1)-S(1) übernächsten Bindungen P(2)-S(12) (**c**), P(3)-S(13) (**d**) und P(4)-S(14) länger als im ungebundenen Käfig; die Bindungen P(1)-S(12) (**b**) und P(4)-S(34) sind dagegen kürzer. Die deutlichsten Veränderungen der Bindungswinkel treten auch hier bei dem am terminalen Schwefelatom gebundenen Phosphoratom P(1) auf. Die experimentell ermittelten Veränderungen des Phosphorsulfidkäfigs werden bis auf die Verlängerung der P(3)-S(34)-Bindung und die Verkürzung der P(4)-S(34)-Bindung von den quantenchemischen Rechnungen bestätigt, Tabelle A.2.4.



**Abbildung 3.24.** Packung der Moleküle (TaCl<sub>5</sub>)( $\beta$ -P<sub>4</sub>S<sub>6</sub>), Projektion entlang [100]. Ta: dunkelgrau; Cl: weiß; P: schwarz; S: hellgrau.

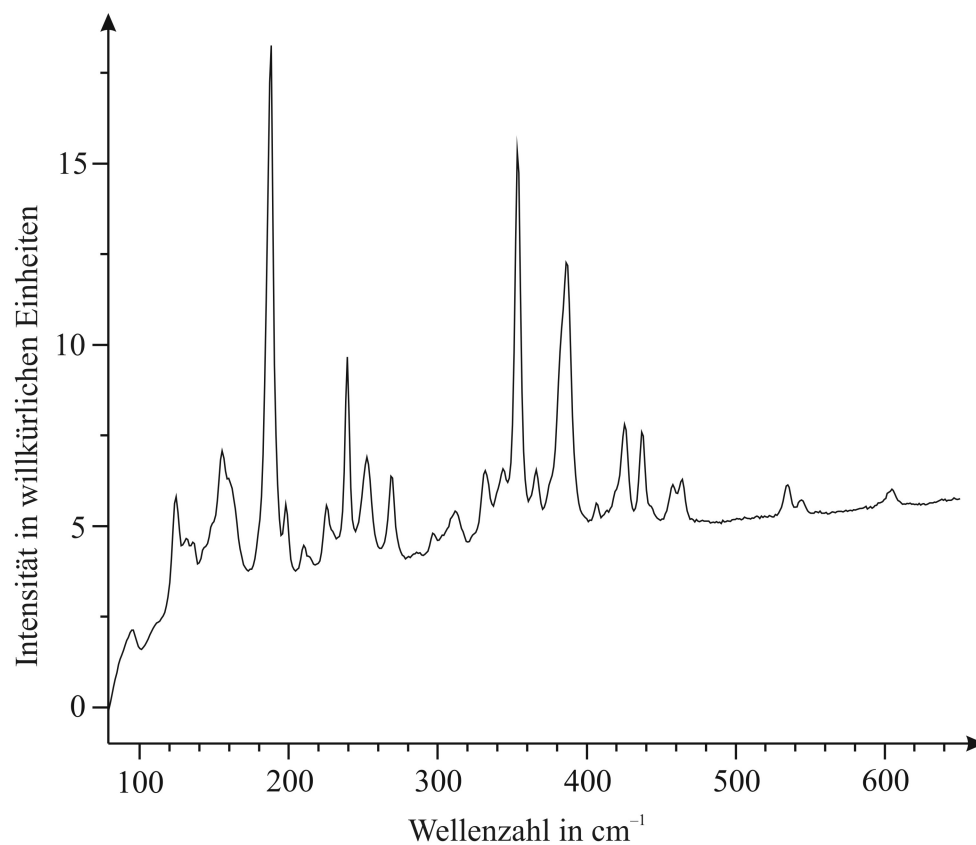
Die resultierenden Moleküle sind so gestapelt, daß eine verzerrte hexagonal-dichteste Packung mit Stapelung entlang [001] resultiert. Die Molekülanordnung in  $(\text{TaCl}_5)(\beta\text{-P}_4\text{S}_6)$  ist in Abbildung 3.24 dargestellt und unterscheidet sich kaum von der Anordnung der Moleküle in  $(\text{TaCl}_5)(\alpha\text{-P}_4\text{S}_4)$  und  $(\text{TaCl}_5)(\alpha\text{-P}_4\text{S}_5)$ , jedes Molekül ist ebenfalls von vierzehn Nachbarmolekülen umgeben. Die kürzesten intermolekularen Abstände betragen 3.45 Å zwischen S(13) und Cl(11), 3.48 Å zwischen P(2) und Cl(11), 3.59 Å zwischen Cl(14) und Cl(14), 3.71 Å zwischen P(2) und S(34).

### 3.5.2 RAMANSPEKTROSKOPIE

Abbildung 3.25 zeigt das Ramanspektrum von  $(\text{TaCl}_5)(\beta\text{-P}_4\text{S}_6)$ . Ein Vergleich dieses Spektrums mit einem Spektrum des ungebundenen  $\beta\text{-P}_4\text{S}_6$ -Käfigs ist nur indirekt möglich, da von der binären Verbindung bisher kein Ramanspektrum aufgenommen wurde, sondern ausschließlich Vermutungen über die Lage der  $\beta\text{-P}_4\text{S}_6$ -Banden aufgrund von zusätzlich auftretenden Banden in den Spektren anderer Phosphorsulfide existieren [62, 168].

Zweifelsfrei kann eine Bande der  $\text{P-S}_{\text{terminal}}$ -Streckschwingung zugeordnet werden. Die Wellenzahl dieser Bande verändert sich deutlich von  $\beta\text{-P}_4\text{S}_6$  zu  $(\text{TaCl}_5)(\beta\text{-P}_4\text{S}_6)$ : Mit der Verlängerung der Bindung um 0.08 Å ist eine Wellenzahlerniedrigung um ca.  $80\text{ cm}^{-1}$  (von  $685\text{ cm}^{-1}$  auf  $605\text{ cm}^{-1}$ ) verbunden.

Die sehr intensiven Banden zwischen  $380$  und  $390\text{ cm}^{-1}$  sind auf Valenzschwingungen der  $\text{TaCl}_5$ -Einheit zurückzuführen.



**Abbildung 3.25.** Ramanspektrum der Adduktverbindung  $(\text{TaCl}_5)(\beta\text{-P}_4\text{S}_6)$ . Die Anregungswellenlänge betrug 633 nm.

### 3.6 $(MCl_5)(Ph_3P)$ und $(MCl_5)(Ph_3PS)$ , $M = Nb, Ta$

Die Adduktverbindungen  $(MCl_5)(Ph_3P)$  und  $(MCl_5)(Ph_3PS)$ ,  $M = Nb, Ta$ , sind bereits seit längerem bekannt, strukturell aber kaum untersucht [109 – 114, 169, 170]. Aufgrund der strukturellen Ähnlichkeit mit den zuvor beschriebenen Phosphorchalkogenidaddukten wurden diese Verbindungen zu Vergleichszwecken dargestellt und röntgenographisch sowie schwingungsspektroskopisch charakterisiert.

#### 3.6 a $(MCl_5)(Ph_3P)$ , $M = Nb, Ta$

##### 3.6.1 a ERGEBNISSE DER EINKRISTALLSTRUKTURANALYSEN

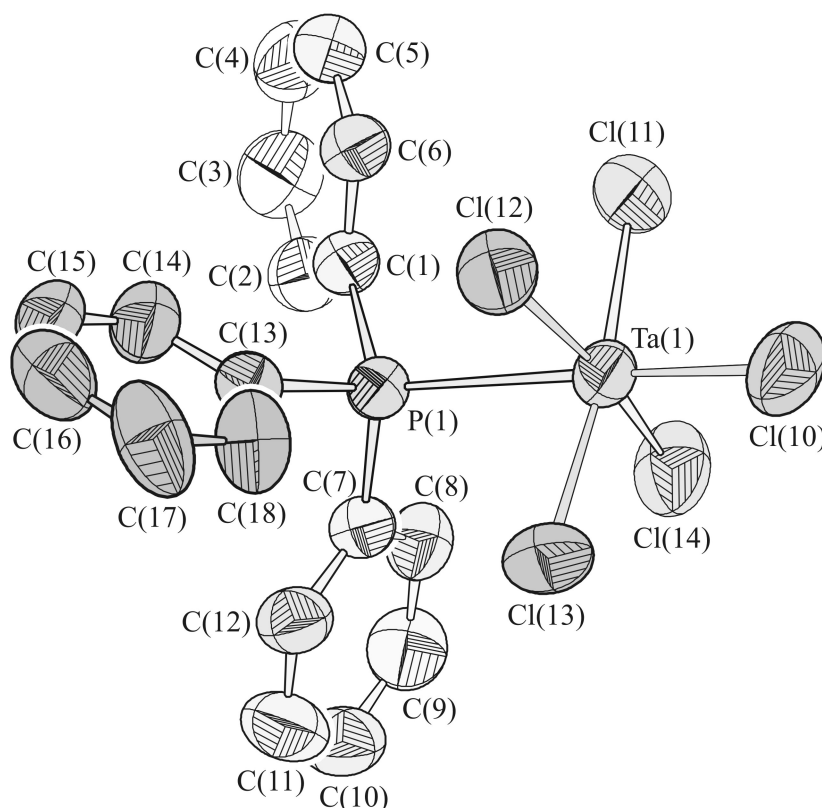
Die Verbindungen  $(MCl_5)(Ph_3P)$  ( $M = Nb, Ta$ ) sind isotyp und kristallisieren orthorhombisch in der Raumgruppe  $P2_12_12_1$ . Die Gitterparameter und Gütewerte der Kristallstrukturverfeinerungen betragen:

- $(NbCl_5)(Ph_3P)$ :  $a = 8.170(2) \text{ \AA}$ ,  $b = 15.299(3) \text{ \AA}$ ,  $c = 16.987(3) \text{ \AA}$ ;  
 $R_1 (F_o > 4 \sigma(F_o)) = 0.035$ ,  $wR_2 = 0.066$ ,  $Goof = 0.95$ ;  $Z = 4$ ;
- $(TaCl_5)(Ph_3P)$ :  $a = 8.165(2) \text{ \AA}$ ,  $b = 15.302(3) \text{ \AA}$ ,  $c = 17.108(3) \text{ \AA}$ ;  
 $R_1 (F_o > 4 \sigma(F_o)) = 0.050$ ,  $wR_2 = 0.112$ ,  $Goof = 1.01$ ;  $Z = 4$ .

Die Ergebnisse der Einkristallstrukturanalysen sind in den Tabellen A.1.38 bis A.1.43 zusammengefaßt. Wasserstoffatome wurden mit einem Reitermodell [J] lokalisiert und isotrop verfeinert.

Zahlreiche Adduktverbindungen bestehend aus einem (Übergangs-)Metallhalogenid und einem Triphenylphosphanmolekül finden in der Literatur Erwähnung. Die aus einer Triphenylphosphaneinheit und einer bereits in den vorangegangenen Abschnitten diskutierten  $MCl_5$ -Einheit aufgebauten  $(MCl_5)(Ph_3P)$ -Moleküle,  $M = Nb, Ta$ , wurden schon vor einigen Jahrzehnten beschrieben [110, 113, 170]. Sie sind chiral und kristallisieren in der chiralen Raumgruppe  $P2_12_12_1$ , das heißt die Kristalle enthalten jeweils nur ein Enantiomer. Diese Raumgruppe ist für Molekülverbindungen keineswegs ungewöhnlich [150], vgl. zum Beispiel auch  $(MoOCl_3)(Ph_3PS)$  [171, 172]. Keiner der untersuchten Kristalle wies eine Inversionsverzwilligung auf.





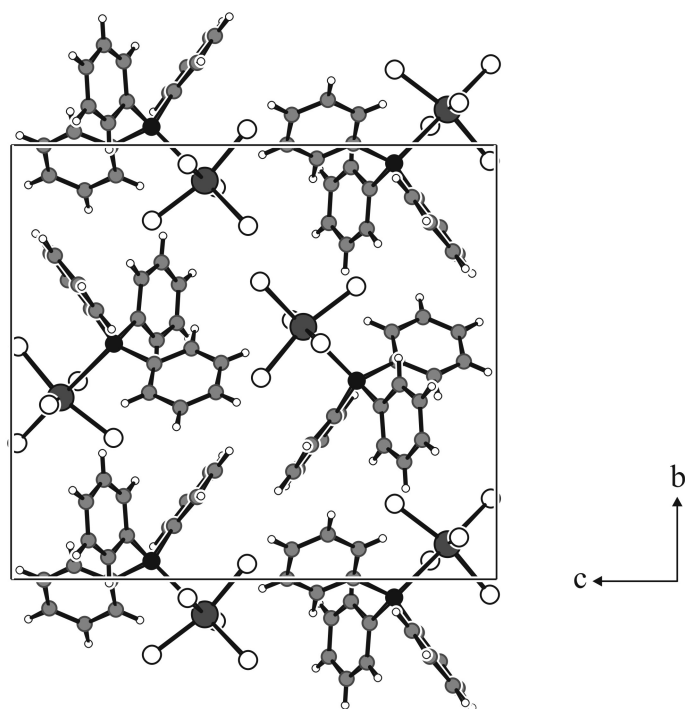
**Abbildung 3.26.** Ein Molekül  $(\text{TaCl}_5)(\text{Ph}_3\text{P})$ ; für eine übersichtlichere Darstellung wurde auf die Abbildung der Wasserstoffatome verzichtet. Die Nomenklatur des  $\text{Ph}_3\text{P}$  wurde aus [173] übernommen. Die Schwingungsellipsoide umfassen 70 % der Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Atome.

Ein Molekül der Adduktverbindung  $(\text{TaCl}_5)(\text{Ph}_3\text{P})$  ist exemplarisch in Abbildung 3.26 dargestellt.

Durch die Ausbildung der koordinativen Bindung zwischen Phosphor- und Metallatom kommt es zu einer geringfügigen Verlängerung der angrenzenden P-C-Bindungen; diese betragen in  $\text{Ph}_3\text{P}$  durchschnittlich 1.83 Å [173], dagegen etwa 1.84 Å in  $(\text{NbCl}_5)(\text{Ph}_3\text{P})$  bzw. 1.85 Å in  $(\text{TaCl}_5)(\text{Ph}_3\text{P})$ . Die C-P-C-Bindungswinkel sind in den Adduktmolekülen etwas aufgeweitet und betragen durchschnittlich ca. 105° ( $\text{Ph}_3\text{P}$ : 103°), liegen somit näher am Tetraederwinkel von 109.47°. Durch die Koordination des vormals freien Elektronenpaares am Phosphoratom rücken die Phenylreste auf die  $\text{MCl}_5$ -Einheit zu. Bindungslängen und -winkel innerhalb der Phenylringe sind innerhalb der dreifachen Standardabweichung im metallkoordinierten und ungebundenen Triphenylphosphanmolekül gleich. Die äquatorialen Chloratome der  $\text{MCl}_5$ -Einheiten liegen auch hier nicht in einer Ebene mit den Metallatomen sondern etwas näher am  $\text{Ph}_3\text{P}$ -Rest, die Metallatome sind 0.259(1) bzw. 0.234(1) Å für  $M = \text{Nb}$  bzw. Ta aus der Ebene der äquatorialen Chloratome herausgerückt (der mittlere Abstand der Chloratome zur Ebene beträgt 0.033(1) bzw. 0.031(1) Å für  $M = \text{Nb}$  bzw. Ta). Der P(1)-M(1)-Cl(10)-Bindungswinkel weicht auch in diesem Addukt etwas von den idealen 180° ab und beträgt 176.9° (Nb) bzw. 177.0° (Ta).

Der kürzeste intramolekulare Abstand zwischen H(18) und Cl(13) der  $Ph_3P$ - und den  $MCl_5$ -Einheiten beträgt 2.7 Å. Das bedarf eines Kommentars. Idealerweise sollten die drei Phenylreste des nicht-kordinierten  $Ph_3P$ -Moleküls so ausgerichtet sein, daß sie ungefähr um denselben Betrag um die P-C-Bindung verkippt sind und mit der erreichten schaufelradartigen Anordnung der größtmögliche Abstand zwischen den Phenylresten erzielt wird. Diese Drehung entspräche einer Symmetriereduktion von  $C_{3v}$  für „gerade“ ausgerichtete Phenylreste – dabei lägen die Phenylringe in den Spiegelebenen – zu  $C_3$  für gedrehte Reste. Allerdings sind die Phenylreste sowohl im kristallinen  $Ph_3P$  als auch in den kristallinen  $Ph_3P$ -Addukten nicht wie eigentlich erwartet gleich ausgerichtet und das  $Ph_3P$ -Molekül weicht deutlich von der idealen  $C_3$ -Symmetrie ab. Die Moleküle in kristallinem  $Ph_3P$  weisen eher  $C_s$ -Symmetrie auf [173]. In den Addukt-molekülen ist der C(13) enthaltende Phenylring aufgrund dieser Abweichung so zur  $MCl_5$ -Einheit ausgerichtet, daß der zuvor erwähnte kurze Cl-H-Abstand resultiert. Der C(7) enthaltende Phenylring ist im gleichen Maß weniger stark verkippt; die  $Ph_3P$ -Einheit ist völlig unsymmetrisch.

Die Molekülpackung kann als stark verzerrte, hexagonal-primitive Packung aufgefaßt werden, wobei  $MCl_5$ -Einheiten und Phenylreste aufeinander zu orientiert sind. Die Koordinationszahl für diese Molekülpackung beträgt 10. Die kürzesten intermolekularen Atomabstände betragen 2.5 Å zwischen H(3) und H(18) bzw. 2.9 Å zwischen Cl(11) und H(6). Die hexagonalen Schichten sind entlang [010] gestapelt.



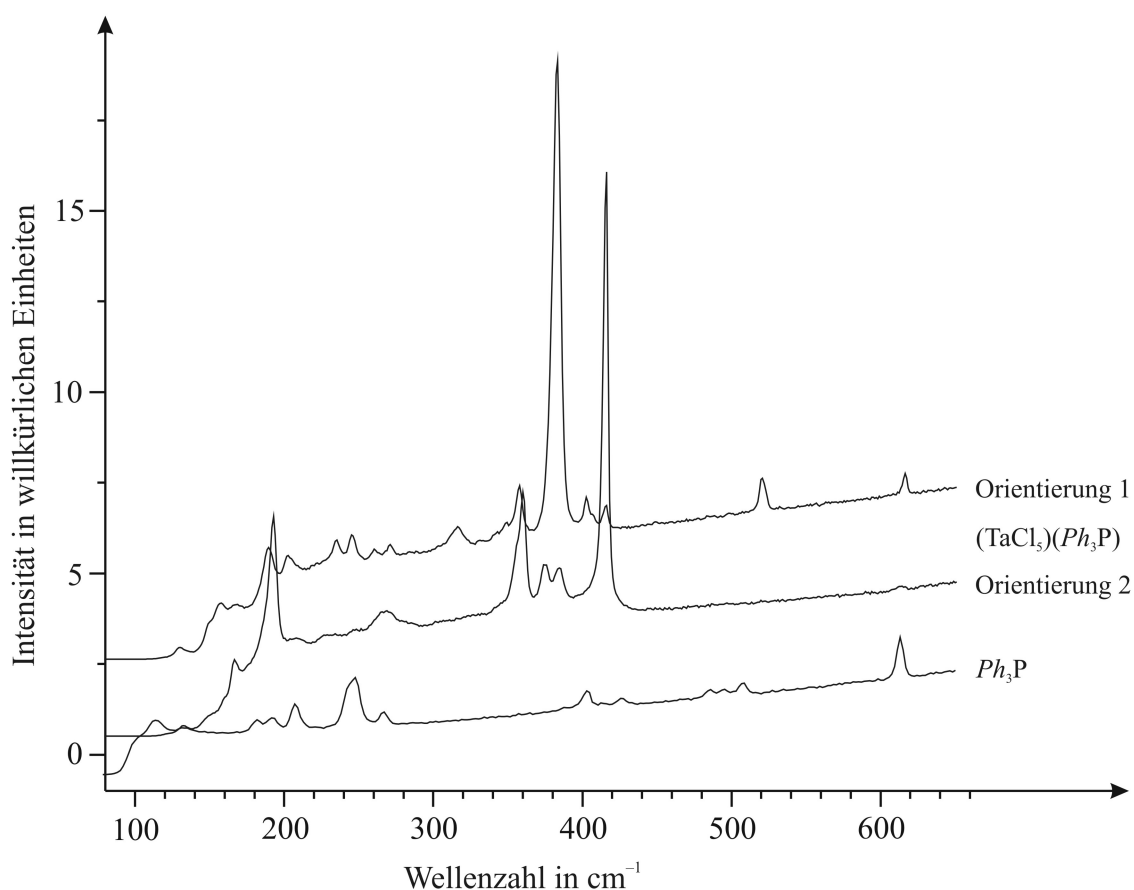
**Abbildung 3.27.** Packung der Moleküle  $(TaCl_5)(Ph_3P)$ , Projektion entlang [100].  
Ta: dunkelgrau; Cl: weiß; P: schwarz; C: mittelgrau; H: weiß.

### 3.6.2 a RAMANSPEKTROSKOPIE

Das Ramanspektrum eines  $(\text{TaCl}_5)(\text{Ph}_3\text{P})$ -Kristalls wurde in verschiedenen Orientierungen des Kristalls aufgenommen. Weil sich die Bandenintensitäten dabei zum Teil stark veränderten, sind in Abbildung 3.28 zwei charakteristische Spektren wiedergegeben. (Die Messung pulverförmiger Proben war aufgrund der hohen Zersetzungsneigung nicht sinnvoll.) Die niobhaltige Adduktverbindung lieferte auch im Fall der Triphenylphosphanaddukte bei verschiedenen Anregungswellenlängen nur sehr schwache Ramanintensitäten, weshalb auf eine Darstellung des Spektrums verzichtet wird.

In der Literatur werden keine Ramandaten der hier vorgestellten Adduktverbindungen aufgeführt. Das zu Vergleichszwecken von einem  $\text{Ph}_3\text{P}$ -Kristall angefertigten Ramanspektrum ähnelt den in der Literatur angegebenen Spektren [144, 174, 175], Abbildung 3.28. Die Lage der von den C-H- und C-C-Streckschwingungen stammenden Banden verändert sich durch die Koordination der Metallchlorideinheiten nicht; diese Banden sind im Bereich von etwa 900 bis 3100  $\text{cm}^{-1}$  zu finden. Die Skalierung wurde für die Abbildung so gewählt, daß der für den Vergleich relevante Bereich dargestellt ist; es wurde darauf verzichtet, den C-H- / C-C-Valenzschwingungsbereich ebenfalls anzugeben. Die stärksten Intensitäten der Phenylvalenzschwingungen wurden für alle Spektren zuvor jeweils gleichgesetzt.

Ungebundenes  $\text{Ph}_3\text{P}$  weist zwischen ca. 100 und 650  $\text{cm}^{-1}$  nur schwache Ramanbanden auf,  $(\text{TaCl}_5)(\text{Ph}_3\text{P})$  zeigt dagegen sehr intensive Banden bei 360, 384 und 415  $\text{cm}^{-1}$ . Diese Banden können somit – wie in den vorangegangenen Abschnitten gezeigt – eindeutig den Valenzschwingungen der  $\text{TaCl}_5$ -Einheit zugeordnet werden und stellen eine Referenz für die Auswertung der Ramanspektren der Phosphorchalkogenidaddukte mit einer Bindung zwischen Phosphor und Tantal dar.



**Abbildung 3.28.** Oben: Ramanspektren der Adduktverbindung  $(\text{TaCl}_5)(\text{Ph}_3\text{P})$  bei zwei verschiedenen Orientierungen des Kristalls. Die Anregungswellenlänge betrug 633 nm. Unten: Ramanspektrum von  $\text{Ph}_3\text{P}$ . Die Anregungswellenlänge betrug 488 nm. Die Intensitäten der Phenylvalenzschwingungsbanden von  $(\text{TaCl}_5)(\text{Ph}_3\text{P})$  und  $\text{Ph}_3\text{P}$  wurden gleichgesetzt.

### 3.6.3 a NMR-SPEKTROSKOPIE

Die chemische Verschiebung des Phosphoratoms im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum von reinem  $\text{Ph}_3\text{P}$  in  $\text{CS}_2$  beträgt  $\delta(^{31}\text{P}) = -4.6$  ppm, die chemische Verschiebung von  $(\text{TaCl}_5)(\text{Ph}_3\text{P})$  in  $\text{CS}_2$  beträgt  $\delta(^{31}\text{P}) = 11.2$  ppm.  $(\text{NbCl}_5)(\text{Ph}_3\text{P})$  zersetzt sich in  $\text{CS}_2$ -Lösung selbst bei tiefen Temperaturen sehr schnell, weshalb nur ein sehr schwaches und breites Signal zwischen 10 und 15 ppm beobachtet werden konnte. Die  $^{31}\text{P}$ -Signale der an die Metallchloride gebundenen  $\text{Ph}_3\text{P}$ -Einheiten sind im Vergleich zum ungebundenen  $\text{Ph}_3\text{P}$  zu tieferem Feld verschoben.

## 3.6 b ( $MCl_5$ )( $Ph_3PS$ ), $M = Nb, Ta$

### 3.6.1 b ERGEBNISSE DER EINKRISTALLSTRUKTURANALYSEN

Die Verbindungen ( $MCl_5$ )( $Ph_3PS$ ) ( $M = Nb, Ta$ ) sind isotyp und kristallisieren triklin in der Raumgruppe  $P\bar{1}$ . Folgende Gitterparameter und Gütewerte der Einkristallstrukturverfeinerungen wurden erhalten:

- ( $NbCl_5$ )( $Ph_3PS$ ):  $a = 10.018(3) \text{ \AA}$ ,  $b = 10.286(3) \text{ \AA}$ ,  $c = 12.006(3) \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 89.17(3)^\circ$ ,  $\beta = 70.24(3)^\circ$ ,  $\gamma = 73.14(3)^\circ$ ;  $R_1 (F_o > 4 \sigma(F_o)) = 0.036$ ,  $wR_2 = 0.085$ ,  $Goof = 0.93$ ;  $Z = 2$ ; die Kristallstruktur wurde für eine bessere Vergleichbarkeit nachbestimmt;
- ( $TaCl_5$ )( $Ph_3PS$ ):  $a = 10.036(3) \text{ \AA}$ ,  $b = 10.243(3) \text{ \AA}$ ,  $c = 11.952(3) \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 88.85(3)^\circ$ ,  $\beta = 70.47(3)^\circ$ ,  $\gamma = 72.75(3)^\circ$ ;  $R_1 (F_o > 4 \sigma(F_o)) = 0.031$ ,  $wR_2 = 0.066$ ,  $Goof = 0.91$ ;  $Z = 2$ .

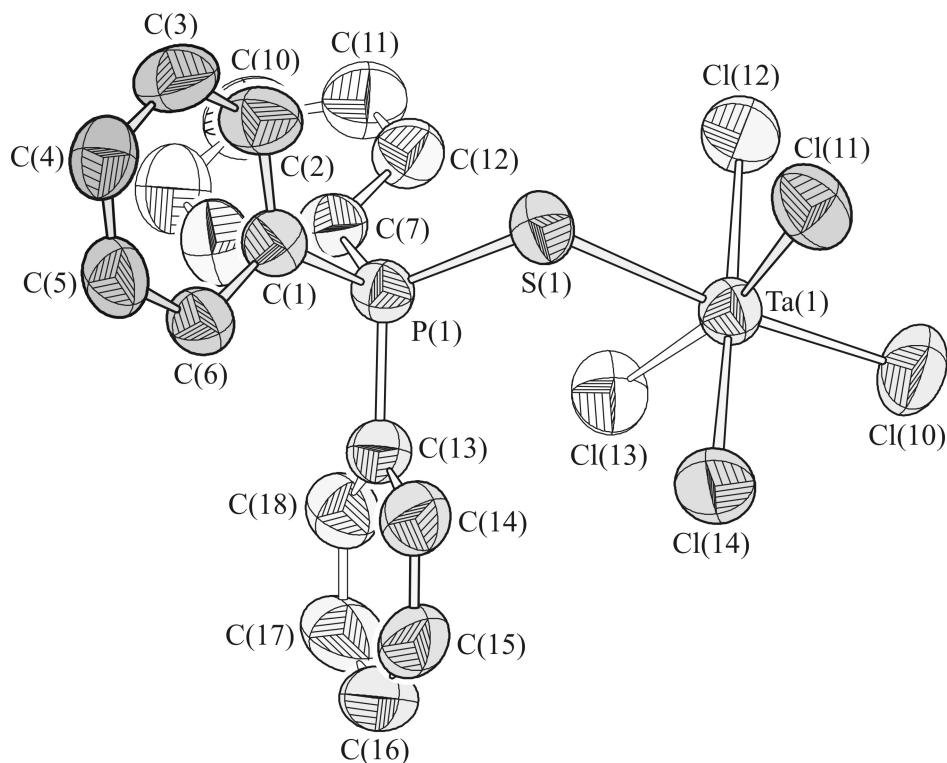
Die Ergebnisse der Einkristallstrukturanalysen sind in den Tabellen A.1.44 bis A.1.49 angegeben. Wasserstoffatome wurden mit einem Reitermodell [J] lokalisiert und isotrop verfeinert.

Zahlreiche Triphenylphosphansulfid-Metallhalogenid-Adduktverbindungen sind seit langem bekannt und untersucht worden, siehe zum Beispiel [111, 112, 169, 176, 177]. Von den Adduktverbindungen ( $MCl_5$ )( $Ph_3PS$ ),  $M = Nb, Ta$ , wurde erstmals 1966 berichtet [111]; die Kristallstruktur von ( $NbCl_5$ )( $Ph_3PS$ ) wurde 2000 veröffentlicht [109].

Die Adduktmoleküle bestehen aus einer Triphenylphosphansulfid- und einer  $MCl_5$ -Einheit, wobei eine koordinative Bindung zwischen dem Schwefelatom und dem Metallatom besteht, Abbildung 3.29. Die resultierenden Moleküle unterscheiden sich von den zuvor beschriebenen  $Ph_3P$ -Addukten also nur durch die in die P-M-Bindung formal eingeschobenen Schwefelatome. Die Moleküle sind ebenfalls chiral, kristallisieren aber zentrosymmetrisch, d. h. in den Kristallen sind jeweils beide Enantiomere vorhanden.

Durch die Ausbildung der koordinativen Bindung verlängert sich die P-S-Bindung ähnlich stark wie die entsprechenden P-S<sub>terminal</sub>-Bindungen in den Phosphorsulfidaddukten. Die P-S<sub>terminal</sub>-Bindungslänge beträgt in  $Ph_3PS$  1.97 Å (eigene Daten; Literaturdaten [178]: 1.95 Å); in ( $TaCl_5$ )( $Ph_3PS$ ) beträgt die Länge dieser Bindung 2.04 Å, in ( $NbCl_5$ )( $Ph_3PS$ ) 2.05 Å. Die Bindung wird durch die Koordination somit um etwa 0.07 bzw. 0.08 Å länger. Der P-S-M-Bindungswinkel beträgt 116.1° für  $M = Nb$  und 115.8° für  $M = Ta$  und liegt damit im für  $Ph_3PS$ -Addukte typischen Bereich von ca. 102° bis 117° [179], siehe auch Tabelle 3.1 und Abschnitt 3.7.

Die angrenzenden P-C-Bindungen sind im Addukt etwas kürzer als im ungebundenen  $Ph_3PS$ -Molekül ( $Ph_3PS$ : 1.83 Å; ( $NbCl_5$ )( $Ph_3PS$ ) 1.82 Å; ( $TaCl_5$ )( $Ph_3PS$ ) 1.81 Å). Bindungslängen und -winkel innerhalb der Phenylreste ändern sich durch die Koordination innerhalb der dreifachen Standardabweichung nicht.



**Abbildung 3.29.** Ein Molekül  $(\text{TaCl}_5)(\text{Ph}_3\text{PS})$ ; für eine übersichtlichere Darstellung wurde auf die Abbildung der Wasserstoffatome verzichtet. Die Schwingungsellipsoide umfassen 70 % der Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Atome. Die Nomenklatur des  $\text{Ph}_3\text{PS}$  wurde aus [178] übernommen.

Die C-P-C-Bindungswinkel sind in den Addukt-molekülen mit durchschnittlich ca.  $108^\circ$  im Vergleich zum ungebundenen  $\text{Ph}_3\text{PS}$ -Molekül mit ca.  $106^\circ$  ebenfalls etwas aufgeweitet, die C-P-S-Bindungswinkel dagegen etwas kleiner. Insgesamt ist die tetraedrische Umgebung des Phosphoratoms also weniger verzerrt, was in ähnlicher Weise bei zahlreichen anderen  $\text{Ph}_3\text{PS}$ -Addukten beobachtet wird, vgl. z. B. [180]. Die Ausrichtung der Phenylringe verändert sich durch die Koordination kaum; sowohl in  $\text{Ph}_3\text{PS}$  als auch in  $(\text{MCl}_5)(\text{Ph}_3\text{PS})$  ist – ähnlich wie bereits bei den  $\text{Ph}_3\text{P}$ -Addukten diskutiert – einer der Phenylringe deutlich verkippt, so daß die P-S-Bindung und der Phenylring nahezu in einer Ebene liegen (die Diederwinkel S-P-C-C betragen nur ca.  $10^\circ$  bzw.  $12^\circ$  in  $\text{Ph}_3\text{PS}$  und ca.  $10^\circ$  in  $(\text{MCl}_5)(\text{Ph}_3\text{PS})$ ), die beiden anderen Phenylringe sind dagegen eher schaufelradförmig angeordnet (Diederwinkel S-P-C-C von ca.  $49^\circ$  bis  $62^\circ$ ).

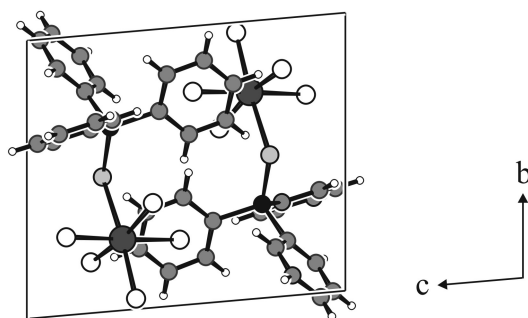
Die Koordinationssphären der Metallatome weichen deutlich von der idealen Oktaedersymmetrie ab: Die äquatorialen Chloratome sind geringfügig zum Phosphanmolekül hin verschoben und befinden sich im Abstand von etwa  $0.142(1) \text{ \AA}$  (Nb) bzw.  $0.121(1) \text{ \AA}$  (Ta) außerhalb der durch diese Atome definierten mittleren Ebenen; die Abstände zwischen den Metallatomen und diesen  $\text{Cl}_{\text{äquatorial}}$ -Ebenen betragen  $0.158(1) \text{ \AA}$  (Nb) bzw.  $0.144(1) \text{ \AA}$  (Ta).

Der Bindungswinkel S(1)-M(1)-Cl(10) beträgt  $170.6^\circ$  für Niob und  $171.4^\circ$  für Tantal und weicht damit stärker als bei allen bisher vorgestellten Addukten von  $180^\circ$  ab.

Der kürzeste intramolekulare Abstand zwischen der Triphenylphosphan- und der  $MCl_5$ -Einheit beträgt  $2.90 \text{ \AA}$  und existiert zwischen Cl(12) und H(12).

Ähnliche Ergebnisse lieferte die Einkristallstrukturanalyse der strukturell eng verwandten Verbindung  $(NbSCl_3)(Ph_3PS)$  [181]. Durch Vorhandensein von drei Chloratomen und eines weiteren Schwefelatoms statt zweier Chloratome werden allerdings zur Ausbildung der oktaedrischen Koordinationssphäre zum Teil Adduktdimere geformt. Die zuvor für die  $(MCl_5)(Ph_3PS)$ -Addukte beschriebenen, durch die Koordination der Metallchlorideinheiten hervorgerufenen Veränderungen im  $Ph_3PS$ -Molekül werden auch hier in sehr ähnlicher Weise beobachtet. Im Abschnitt 3.6.2 b wird auf diese Verbindung näher eingegangen.

Die Anordnung der  $(MCl_5)(Ph_3PS)$ -Moleküle im Kristall kann, ähnlich wie bei  $(MCl_5)(Ph_3P)$ , am ehesten als eine stark verzerrte, hexagonal-primitive Packung aufgefaßt werden, wobei auch hier Phenylreste und  $MCl_5$ -Einheiten aufeinander zu orientiert sind. Die Koordinationszahl beträgt hier aber aufgrund der verzerrten Packung 14. Kürzeste Atomabstände zwischen den Molekülen sind mit  $2.57 \text{ \AA}$  zwischen H(5) und H(6) bzw. mit  $2.93 \text{ \AA}$  zwischen H(3) und Cl(10) zu finden.

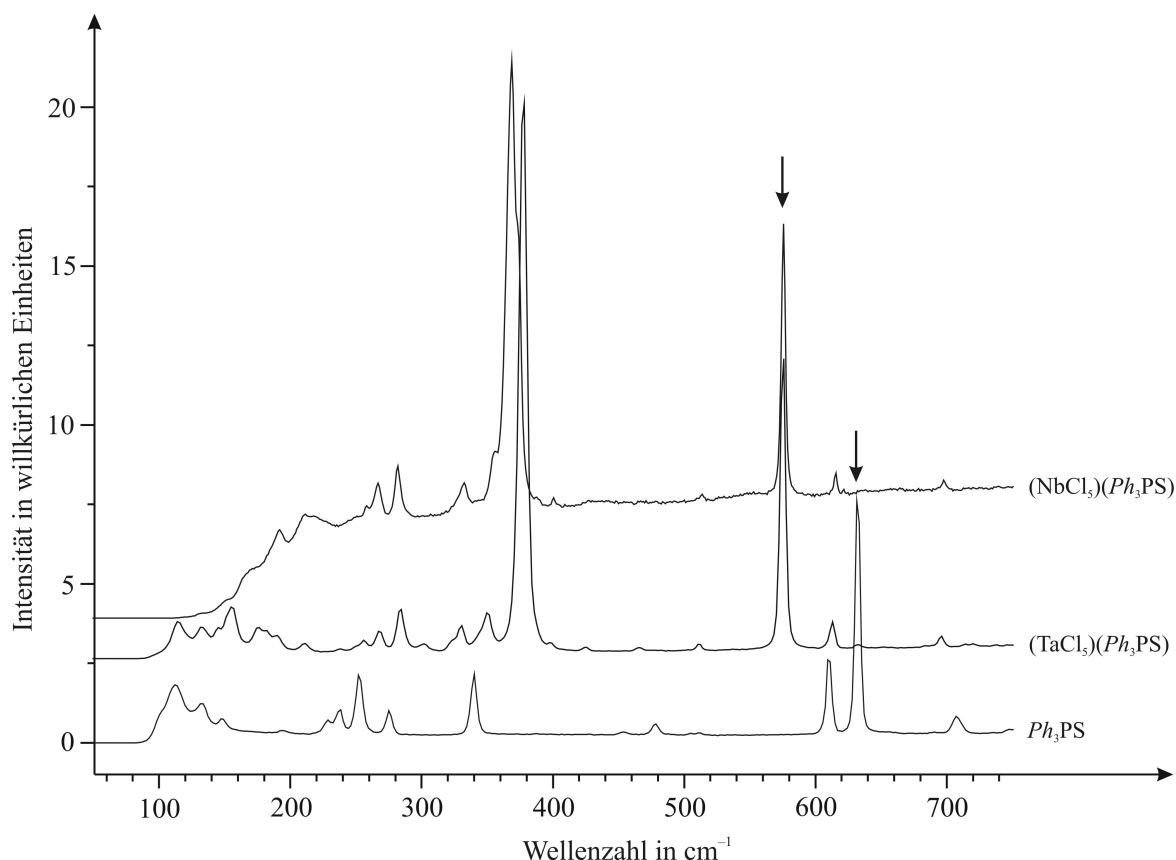


**Abbildung 3.30.** Packung der Moleküle  $(TaCl_5)(Ph_3PS)$ , Projektion entlang [100]. Ta: dunkelgrau; Cl: weiß; S: hellgrau; P: schwarz; C: mittelgrau; H: weiß.

Nach [112] existiert ein weiteres Polymorph der Tantalverbindung (dort  $\beta$ -Form genannt). Allerdings wurde bei eigenen Arbeiten keine weitere Modifikation gefunden. Die in [112] angegebenen Reflexlagen im Pulverdiffraktogramm von „ $\alpha$ -( $TaCl_5$ )( $Ph_3PS$ )“ stimmen nicht mit den anhand von eigenen Röntgenbeugungsexperimenten für  $(TaCl_5)(Ph_3PS)$  berechneten überein; möglicherweise handelt es sich also bei der beobachteten Verbindung um die erwähnte  $\beta$ -Form oder es existieren weitere Polymorphe.

### 3.6.2 b RAMANSPEKTROSKOPIE

Abbildung 3.31 zeigt die Ramanspektren von  $Ph_3PS$  und  $(MCl_5)(Ph_3PS)$  ( $M = Nb, Ta$ ).



**Abbildung 3.31.** Oben: Ramanspektrum von  $(NbCl_5)(Ph_3PS)$ , Anregungswellenlänge 633 nm. Mitte: Ramanspektrum von  $(TaCl_5)(Ph_3PS)$ , Anregungswellenlänge 488 nm. Unten: Ramanspektrum von  $Ph_3PS$ , Anregungswellenlänge 488 nm. Die Intensitäten der Phenylvalenzschwingungsbanden von  $(MCl_5)(Ph_3PS)$  und  $Ph_3PS$  wurden gleichgesetzt.

Die Wellenzahl der P-S-Streckschwingung von  $Ph_3PS$  wird in der Literatur mit  $632\text{ cm}^{-1}$  bis  $637\text{ cm}^{-1}$  [111, 145, 169, 182] angegeben. Das Ramanspektrum, welches im Rahmen dieser Arbeit von  $Ph_3PS$  aufgenommen wurde, zeigt bei ca.  $632\text{ cm}^{-1}$  das intensive Signal der P-S-Valenzschwingung, welches im Folgenden als Vergleichswert dient. Das von  $Ph_3PS$  aufgenommene Spektrum stimmt insgesamt mit dem in Literatur [145] aufgeführten überein. In den Spektren der Adduktverbindungen  $(MCl_5)(Ph_3PS)$  ( $M = Nb, Ta$ ) wird die P-S-Streckschwingungsbande bei ca.  $576\text{ cm}^{-1}$  beobachtet, d. h. die Wellenzahl der Valenzschwingung reduziert sich durch die Koordination um ca.  $60\text{ cm}^{-1}$ . Diese Beobachtungen stimmen mit den Literaturangaben zu IR-Spektren dieser Adduktverbindungen überein: Wellenzahlen von  $570\text{ cm}^{-1}$  [111] bzw.  $580\text{ cm}^{-1}$  (Ta) und  $575\text{ cm}^{-1}$  (Nb) [112] werden angegeben.



Allgemein läßt sich feststellen, daß sich durch die Ausbildung einer koordinativen Bindung zwischen dem Schwefelatom eines  $R_3PS$ -Moleküls und einer Lewis-Säure die Elektromendichte am Schwefel und somit die Stärke der  $p_\pi(S)-d_\pi(P)$ -Rückbindung verringert. Dies äußert sich in einer Verlängerung der P-S-Bindung. Die damit einhergehende Verringerung der P-S-Bindungskraftkonstante zeigt sich schließlich in einer Verringerung der P-S-Streckschwingungsfrequenz [176, 183]. Nach [179] besteht eine Korrelation zwischen der Größe  $\Delta\tilde{\nu}$  (P-S) und der Stärke der koordinierten Lewis-Säure. Allerdings wird darauf hingewiesen, daß ein einfacher quantitativer Gebrauch von  $\Delta\tilde{\nu}$  (P-S) für die Bestimmung des Grades der P-S-Bindungsschwächung aufgrund verschiedener anderer Einflußfaktoren nicht ohne weiteres zulässig ist. Die Änderung der Wellenzahl,  $\Delta\tilde{\nu}$  (P-S), hängt unter anderem vom M-S-P-Winkel ab ( $M$  ist in diesem Fall allgemein eine Lewis-Säure), die Kopplung von M-S- und P-S-Schwingungen führt zur Erhöhung von  $\tilde{\nu}$  (P-S), und auch die Masse von  $M$  kann  $\tilde{\nu}$  (P-S) beeinflussen.

Dennoch läßt sich ein gewisser Trend angeben, wie in Tabelle 3.1 hervorgehoben wird. Sowohl bei  $Ph_3PS$ -Addukten verschiedener Lewis-Säuren als auch bei den ähnlichen Phosphorsulfidaddukten mit einer Bindung zwischen terminalem Schwefel und dem Metall wird beobachtet, daß eine P-S-Bindungsverlängerung um ca. 0.01 Å zu einer Reduktion der P-S-Streckschwingungswellenzahl um etwa 8 bis 13  $\text{cm}^{-1}$  führt.

**Tabelle 3.1.**

Verbindung	$+\Delta d$ (P-S) in Å <sup>a</sup>	$-\Delta\tilde{\nu}$ ( $\nu$ P-S) in $\text{cm}^{-1}$	Literaturstelle
(NbCl <sub>5</sub> )( $Ph_3PS$ )	0.08	60	
(TaCl <sub>5</sub> )( $Ph_3PS$ )	0.07	60	
(NbSCl <sub>3</sub> )( $Ph_3PS$ )	0.06	50	[181]
(MoOCl <sub>3</sub> )( $Ph_3PS$ )	0.07	60	[172]
(Ru(CO) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> )( $Ph_3PS$ ) <sub>2</sub>	0.03, 0.04	40	[184]
(AuCl)( $Ph_3PS$ )	0.05	50	[169, 185]
(I <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> ( $Ph_3PS$ ) <sub>2</sub>	0.04	40	[183, 186, 187]
(I <sub>2</sub> )( $Ph_3PS$ )	0.03	40	[188]
(TaCl <sub>5</sub> )( $\alpha$ -P <sub>4</sub> S <sub>5</sub> )	0.05	60	
(TaCl <sub>5</sub> )( $\beta$ -P <sub>4</sub> S <sub>6</sub> )	0.08	80	

<sup>a</sup> Die  $+\Delta d$ -Werte beziehen sich bei den  $Ph_3PS$ -Addukten auf die P-S-Bindungslänge von ungebundenem  $Ph_3PS$  (eigene Daten). Bei den Phosphorsulfidaddukten beziehen sich diese Werte auf die Bindungen zwischen Phosphoratom und terminalem Schwefelatom im jeweiligen ungebundenen Käfig.

Dies läßt zunächst eine lineare Abhängigkeit zwischen der Bindungslänge und der Wellenzahl der entsprechenden Valenzschwingung vermuten. Allerdings werden in der Literatur folgende empirisch ermittelte Zusammenhänge angegeben: Laut *Pauling* [189] erfolgt die Zunahme der Bindungslänge  $d$  (in pm) bei Erniedrigung der Bindungsordnung  $BO$  nach Gleichung 1. *Siebert* [190] führt weiterhin an, daß die Bindungsordnung  $BO$  aus der Veränderung der Kraftkonstante  $k$  und der Bindungslänge  $d$  (in pm) nach Gleichung 2 berechnet werden kann. Mit der Näherung für den harmonischen Oszillator, Gleichung 3, ergibt sich letztlich für die Abhängigkeit der Wellenzahl  $\tilde{\nu}$  einer Valenzschwingung von der Bindungslänge  $d$  der in Gleichung 4 angegebene nichtlineare Zusammenhang.

$$d = d_1 - 71 \cdot \lg BO \quad \text{[Gleichung 1]}$$

$$BO = \frac{d \cdot k}{d_1 \cdot k_1} \quad \text{[Gleichung 2]}$$

$$\tilde{\nu} = \frac{1}{2\pi \cdot c} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad \text{[Gleichung 3]}$$

$$\tilde{\nu} = \frac{\alpha}{\sqrt{d}} \cdot 10^{\beta - \gamma d} \quad \text{[Gleichung 4]}$$

[ $d_1$ ...Einfachbindungslänge;  $k_1$ ...Kraftkonstante der Einfachbindung;  $\tilde{\nu}$ ...Wellenzahl der Valenzschwingung;  $c$ ...Lichtgeschwindigkeit;  $\mu$ ...reduzierte Masse;  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ...const.]

Betrachtet man jedoch die Funktion  $\tilde{\nu}(d)$  im für die P-S<sub>terminal</sub>-Schwingung relevanten Bereich, zeigt sich ein annähernd linearer Verlauf, so daß die oben genannte Abschätzung für die untersuchte Abhängigkeit trotzdem zulässig erscheint.

Die  $M$ -Cl-Valenzschwingungen werden für die Niobverbindung bei 370, 347 und 333  $\text{cm}^{-1}$  bzw. für die Tantalverbindung bei 379, 347 und 327  $\text{cm}^{-1}$  ( $\alpha$ -Form) bzw. 321  $\text{cm}^{-1}$  ( $\beta$ -Form) vermutet [112], was den Banden bei 369/374(sh), 355 und 332  $\text{cm}^{-1}$  im Spektrum der Niobverbindung und den bei 377, 351 und 331  $\text{cm}^{-1}$  im Spektrum der Tantalverbindung entspricht, Abbildung 3.31. Besonders die intensiven Banden zwischen 370 und 380  $\text{cm}^{-1}$  in diesen Spektren sind für die  $M\text{Cl}_5$ -Einheiten charakteristisch und dienen als Vergleichswerte für die Spektren der Adduktverbindungen.

### 3.6.3 b NMR-SPEKTROSKOPIE

Die chemische Verschiebung von  $Ph_3PS$ , welches in  $CS_2$  gelöst wurde, beträgt  $\delta (^{31}P) = 42.1$  ppm. Für  $(NbCl_5)(Ph_3PS)$  beträgt die chemische Verschiebung in  $CS_2$   $\delta (^{31}P) = 42.2$  ppm, für  $(TaCl_5)(Ph_3PS)$   $\delta (^{31}P) = 43.9$  ppm. Durch die Koordination am Schwefelatom wird die Elektronendichte vom Phosphoratom abgezogen, die Phosphorkerne werden „entschirmt“, wodurch die Signale bei etwas tieferem Feld auftreten, vgl. [179, 184].

## 3.7 DISKUSSION

Umsetzungen von Phosphorchalkogeniden mit Niob- und Tantalpentahalogeniden führten zu einer Reihe von neuen Adduktverbindungen, die in den vorangegangenen Abschnitten vorgestellt wurden. An dieser Stelle sollen einige weitere Aspekte diskutiert werden, die in der bisherigen Diskussion der strukturellen Untersuchungen nicht oder nur andeutungsweise behandelt wurden.

### *Koordinationssphäre der Metallatome*

Die betrachteten Metallhalogenide koordinieren in Form von Monomeren  $MX_5$  an die Käfige; die Metallatome werden dabei quadratisch-pyramidal von Halogenatomen umgeben und das koordinierende Atom des Phosphorchalkogenidkäfigs ergänzt die Koordinationssphäre des Metalls zu einem verzerrten Oktaeder. Die  $Cl_{\text{äquatorial}}-M-Cl_{\text{axial}}$ -Winkel sind deutlich größer als  $90^\circ$ , d. h. die Metallatome liegen nicht in den von äquatorialen Chloratomen aufgespannten Ebenen, sondern sind von den Phosphorchalkogenidkäfigen bzw.  $Ph_3P(S)$ -Molekülen weg verschoben. Darüber hinaus findet man bei allen Addukt-molekülen eine Abweichung der  $P-M-Cl_{\text{axial}}$ - bzw.  $S-M-Cl_{\text{axial}}$ -Winkel von den idealen  $180^\circ$ . Eine solche Verzerrung tritt auch bei zahlreichen anderen Verbindungen wie zum Beispiel  $NaTaCl_6$  [191] auf, in denen Atome oktaedrisch koordiniert sind, und wird als sogenannter Pseudo-Jahn-Teller-Effekt oder auch Jahn-Teller-Effekt 2. Ordnung diskutiert, siehe zum Beispiel [192, 193, 194]. Möglicherweise handelt es sich bei der beobachteten Verzerrung in den Addukt-molekülen ebenfalls um einen solchen Effekt.

Die für die Metallkoordinationssphäre beobachteten Bindungslängen sind nicht ungewöhnlich. Die mittleren  $M-Cl$ -Bindungslängen in den Phosphorchalkogenidaddukten betragen  $2.31 \text{ \AA}$  (Nb) bzw.  $2.32 \text{ \AA}$  (Ta) und liegen damit im Bereich typischer Nb-Cl- bzw. Ta-Cl-Einfachbindungen (vgl. zum Beispiel [195]).

Die Nb-P-Bindungslängen sind mit  $2.75 \text{ \AA}$  in  $(NbCl_5)_2(\beta-P_4S_4)$ ,  $2.76 \text{ \AA}$  in  $(NbCl_5)(\beta-P_4S_5)$  bzw. mit  $2.84 \text{ \AA}$  in  $(NbCl_5)(Ph_3P)$  etwas länger als die Nb-P-Abstände in bekannten Koordinationsverbindungen (vgl. zum Beispiel [196]). Das entsprechende gilt für die Ta-P-Bindungen (Ta-P-Bindungslänge in:  $(TaCl_5)(\alpha-P_4S_4)$   $2.74 \text{ \AA}$ ,  $(TaCl_5)_2(\beta-P_4Ch_4)$   $2.75 \text{ \AA}$ ,  $(TaCl_5)(\beta-P_4S_5)$   $2.76 \text{ \AA}$ ,  $(TaCl_5)(Ph_3P)$   $2.83 \text{ \AA}$ ), die in vergleichbaren  $R_3P$ -Komplexen Längen von etwa  $2.56$  bis  $2.67 \text{ \AA}$  aufweisen [197]. In den Triphenylphosphanaddukten sind die Abstände zwischen Metall- und Phosphoratomen vermutlich aus sterischen Gründen zudem etwas größer als in den übrigen untersuchten Adduktverbindungen.

Darüber hinaus sind die  $M-P$ -Abstände ( $M = Nb, Ta$ ) deutlich größer als in binären Metallphosphiden, anders als beispielsweise in kupferiodidhaltigen Phosphorchalkogenidverbindungen [26 – 29], in denen ähnliche Cu-P-Abstände zu finden sind wie in den binären Metallphosphiden.

Die Bindungen zwischen Metall- und Schwefelatomen sind insgesamt kürzer als zwischen Metall- und Phosphoratomen und betragen 2.62 bis 2.70 Å, sind damit also ebenfalls etwas länger als in vergleichbaren Addukten; zum Beispiel beträgt der Nb-S-Abstand in  $(\text{NbSCl}_3)(\text{Ph}_3\text{PS})$  2.57 Å bzw. 2.58 Å [181].

### *Konformationen der Addukt-moleküle*

Prinzipiell sollte die Metallhalogenideinheit relativ frei um die Metall-Phosphor- bzw. Metall-Schwefel-Bindung rotieren können; bei einer Verknüpfung über terminale Schwefelatome besteht darüber hinaus die Möglichkeit zur Präzession um die  $\text{P-S}_{\text{terminal}}$ -Bindung. In den Kristallstrukturen der Addukte treten die Moleküle aber jeweils in nur einer bestimmten Konformation auf.

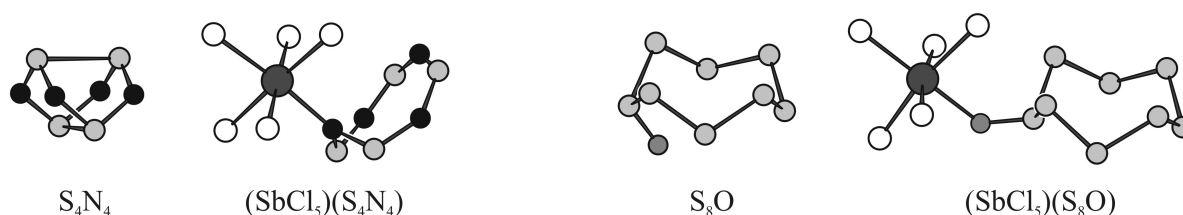
Daraus ergab sich die Frage, ob die ermittelten Konformere energetische Minima darstellen, intra- und / oder intermolekulare Wechselwirkungen die Konformationen im Kristall mehr oder weniger erzwingen oder gerade bei diesen Molekülkonformationen eine sehr dichte Packung erreicht werden kann. Um Aussagen darüber treffen zu können, wurden quantenchemische *ab initio* Rechnungen ausgeführt, siehe Kapitel 2, Abschnitt 2.3. Die Optimierung der Addukt-molekülgestalt in der Gasphase zeigte, daß die im kristallinen Zustand realisierten Konformationen der Moleküle auch im gasförmigen Zustand energetische Minima darstellen. Allerdings zeigen die Rechnungen auch, daß zum Beispiel die Rotation um die  $\text{P-S}_{\text{terminal}}$ -Bindung wenig Aktivierungsenergie benötigt, eine Konformationsänderung also leicht möglich ist. Intermolekulare Wechselwirkungen im Festkörper dürften für die Ausbildung einer bestimmten Konformation insgesamt aber eine untergeordnete Rolle spielen.

Die  $\text{M-S-P}$ -Bindungswinkel betragen  $112.0^\circ$  (exp.) bzw.  $109.6^\circ$  (ber.) in  $(\text{TaCl}_5)(\alpha\text{-P}_4\text{S}_5)$  und  $114.3^\circ$  (exp.) bzw.  $110.1^\circ$  (ber.) in  $(\text{TaCl}_5)(\beta\text{-P}_4\text{S}_6)$ . Allgemein werden für derartige Koordinationsverbindungen Bindungswinkel zwischen etwa  $102^\circ$  und  $117^\circ$  beobachtet [171, 179, 180, 184, 198]. In Verbindungen, in denen die Verbrückung von Metall und Phosphor über ein Sauerstoffatom erfolgt, ist der  $\text{M-O-P}$ -Bindungswinkel größer und beträgt zum Beispiel in  $(\text{NbCl}_5)(\text{POCl}_3)$  bzw.  $(\text{TaCl}_5)(\text{POCl}_3)$   $149.0^\circ$  [199], in  $(\text{Ph}_4\text{P})_2[(\text{NbOCl}_4)(\text{PO}_2\text{Cl}_2)] \cdot 2\text{CH}_2\text{Cl}_2$   $149.2^\circ$  [200]. Dies reiht sich folglich ein in Untersuchungen zur Koordination von Liganden über terminale Schwefel- und Sauerstoffatome. Die von Schwefel zum Metall ausgebildete Bindung zeigt nach [179] eher  $\sigma$ -Charakter, die von Sauerstoff ausgebildete Bindung eher  $\pi$ -Charakter, in letzterem Fall sollte damit der  $\text{M-Ch-P}$ -Bindungswinkel größer sein.

Allerdings ist der kovalente Bindungsanteil in den hier diskutierten Addukten offenbar gegenüber dem Anteil der Dispersionswechselwirkung zwischen den Adduktteilen insgesamt vergleichsweise gering, siehe unten.

## Phosphorsulfidkäfige

In den vorangegangenen Abschnitten wurden die Bindungsverhältnisse in den ungebundenen Käfigen und in den Käfigen der Adduktmoleküle verglichen. Von anderen Adduktverbindungen wie  $(\text{SbCl}_5)(\text{S}_4\text{N}_4)$  [49] oder  $(\text{SbCl}_5)(\text{S}_8\text{O})$  [201] ist bekannt, daß durch die Bildung einer koordinativen Bindung zwischen Lewis-Säure und Lewis-Base nicht zwingend die direkt an die neu geformte Bindung angrenzenden Bindungen geschwächt werden, sondern sich der Elektronenübertrag auf das gesamte Lewis-Base-Molekül auswirkt.



**Abbildung 3.32.** Moleküle  $\text{S}_4\text{N}_4$  [149],  $\text{S}_8\text{O}$  [202] und Adduktmoleküle  $(\text{SbCl}_5)(\text{S}_4\text{N}_4)$  [49],  $(\text{SbCl}_5)(\text{S}_8\text{O})$  [201]. Sb: dunkelgrau; Cl: weiß; S: hellgrau; N: schwarz; O: mittelgrau.

Bei  $(\text{SbCl}_5)(\text{S}_4\text{N}_4)$  führt dies zur Spaltung der schwachen S-S-Bindungen im  $\text{S}_4\text{N}_4$ -Molekül [149], so daß das an  $\text{SbCl}_5$  koordinierende  $\text{S}_4\text{N}_4$  ringförmig und annähernd planar ist. In den untersuchten Phosphorchalkogenidaddukten läßt sich folgender Trend feststellen: Bei Koordination über ein vorhandenes terminales Schwefelatom erfährt die P-S<sub>terminal</sub>-Bindung eine deutliche Aufweitung. Die P-S- bzw. P-P-Bindungen der an terminalen Schwefelatomen gebundenen Phosphoratome werden durch die Koordination am Metall kaum verändert oder geringfügig verkürzt, die sich daran anschließenden Bindungen sind meist verlängert, die wiederum angrenzenden Bindungen verkürzt. Ähnlich verhält es sich mit den Addukten, bei denen ein Phosphoratom des Käfigs am Metall koordiniert. Die von diesen Phosphoratomen geformten Bindungen zu Schwefelatomen sind etwas verkürzt, die Bindungen zu weiteren Phosphoratomen sind kaum verändert. Der durch die Metallhalogenideinheit wirkende Elektronenzug auf die Phosphorchalkogenideinheiten führt allerdings z. T. nicht zu einer einfachen kurz-lang-Abfolge der Bindungslängenänderungen, da die Atome untereinander zu einem Käfiggerüst verknüpft sind und sich die Veränderungen teilweise gegenseitig aufheben. Bei größeren Ringsystemen wie in  $(\text{SbCl}_5)(\text{S}_8\text{O})$  sind diese Effekte eindeutiger – hier wird die S-O-Bindung im Vergleich zu  $\text{S}_8\text{O}$  [202] durch die Koordination der  $\text{SbCl}_5$ -Einheit am Sauerstoff deutlich länger (0.07 Å), die angrenzenden S-S-Bindungen werden abwechselnd kürzer und länger (–0.09 Å, +0.03 Å, –0.01 Å, +0.01 Å). Außerdem sind die Beträge der Bindungsverkürzungen wegen der elektrostatischen Abstoßung im Mittel kleiner als die Beträge der Verlängerungen.

Weiterhin sollte aufgrund der höheren Acidität von Tantal im Vergleich zu Niob in den tantalhaltigen Addukten  $(MX_5)_2(\beta\text{-P}_4\text{Ch}_4)$  bzw.  $(MCl_5)(\beta\text{-P}_4\text{S}_5)$  eine etwas stärkere Veränderung der Bindungslängen zu beobachten sein. Allerdings ist dieser Unterschied zu gering, um auf Grundlage von röntgenographisch ermittelten Strukturparametern nachgeprüft zu werden. Die Lagen der Signale in den NMR-Spektren weisen allerdings darauf hin, daß der Elektronenzug der  $\text{TaCl}_5$ -Einheit tatsächlich etwas größer ist.

Mit der  $MX_5$ -Koordination geht sowohl eine Veränderung der Bindungslängen als auch der Bindungswinkel innerhalb der Käfige einher. Die größten Winkeländerungen sind dabei an den Atomen zu finden, bei denen auch die größten Bindungslängenänderungen auftreten. Eine durch den Elektronenzug des Metallhalogenids verursachte Verkürzung der Bindungslängen an Phosphoratomen ist beispielsweise mit einer Vergrößerung der Bindungswinkel an diesen Atomen verbunden. Im Sinne der Bentschen Regel tritt hier eine Veränderung der Hybridisierung an diesen Atomen auf: Mit zunehmender Elektronegativität der Substituenten an einem Zentralatom nimmt der *s*-Charakter der Orbitale zu, die eine Bindung zu weiteren vorhandenen Substituenten bilden. Dies wirkt sich in kürzeren Bindungsabständen des Zentralatoms zu diesen anderen Substituenten sowie größeren Bindungswinkeln aus [203].

Ein einfacher Zusammenhang zwischen diesen Veränderungen und den Veränderungen in den entsprechenden Schwingungsspektren bzw.  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren konnte jedoch bisher nicht hergestellt werden.

Die Veränderung der Lage eines  $^{31}\text{P}$ -NMR-Signals liefert zwar Aussagen über Veränderungen der jeweiligen lokalen Kernumgebung, ob eine Verschiebung zu höherem oder tieferem Feld erfolgt, hängt aber stark von der elektronischen Ausgangssituation am jeweiligen Phosphoratom ab. Für apikale und basale  $\text{P}_4\text{S}_3$ -Addukte findet man eine Tieffeldverschiebung der Signale der Lewis-Säure-kordinierten Phosphoratome im Vergleich zum unkoordinierten Zustand, vgl. z. B. [40]; für  $(MCl_5)_2(\beta\text{-P}_4\text{S}_4)$  beispielsweise wird dagegen eine starke Hochfeldverschiebung der Signale der koordinierten Phosphoratome beobachtet.

Die Raman-spektroskopischen Untersuchungen zeigen, daß für die Käfigschwingungen keine eindeutige Tendenz erkennbar ist, da sich verschiedene durch die Koordination hervorgerufene Effekte kompensieren.

Zusammenfassend läßt sich zunächst feststellen, daß die Schwingungsbanden sowohl der ungebundenen als auch der koordinierten Phosphorchalkogenidkäfige in verschiedene Bereiche unterteilt werden können. Ganz allgemein treten die Banden von Gitterschwingungen der Kristalle bei sehr niedrigen Wellenzahlen (etwa 40 bis  $100\text{ cm}^{-1}$ ) auf. Banden von Käfigdeformationsschwingungen liegen zwischen etwa 120 und  $340\text{ cm}^{-1}$  [62], die der Streckschwingungen von P-P- und P-S-Einfachbindungen in einem Bereich von etwa 260 und  $550\text{ cm}^{-1}$ . In diesem Bereich lassen sich die Valenzschwingungen der  $\text{P}_{\text{apikal}}\text{S}_3$ -Baugruppe des apikalen Phosphoratoms, die zwischen 370 und  $470\text{ cm}^{-1}$  zu finden sind, sowie die

Streckschwingungen von verbrückenden Schwefelatomen, die oberhalb von  $450\text{ cm}^{-1}$  auftreten, zusätzlich eingrenzen. Eine Zuordnung einzelner Schwingungen ist wie bereits mehrfach diskutiert nicht möglich.

Bei höherer Bindungsordnung sind die Valenzschwingungen zu deutlich höheren Wellenzahlen verschoben; so sind die Banden der P-S<sub>terminal</sub>-Valenzschwingungen zwischen etwa  $600$  und  $720\text{ cm}^{-1}$  angesiedelt. In Abschnitt 3.6 b wurde gezeigt, daß sich die Frequenzen dieser Schwingungen durch die Koordination einer Lewis-Säure, im Fall der hier vorgestellten Addukte das  $\text{MCl}_5$ -Fragment, drastisch ändern. Ein annähernd linearer Zusammenhang zwischen der P-S<sub>terminal</sub>-Bindungslänge und der Wellenzahl der entsprechenden Valenzschwingungsbande, wie er bereits bei ähnlichen Systemen nachgewiesen wurde, wurde auch hier gefunden.

Die von den M-Cl-Valenzschwingungen stammenden Banden können in den Ramanspektren der Addukte meist eindeutig zugeordnet werden.

### *Koordinationsalternativen*

Wie bereits erwähnt koordinieren die Phosphorsulfidmoleküle entweder über terminale Schwefelatome oder über basale Phosphoratome bzw. Phosphoratome der P-P-Hanteln an die Metallhalogenideinheiten, d. h. über die weniger positiv polarisierten Phosphoratome der Käfige. Eine Koordination der Metallchloridspezies durch ein apikales, also ein ausschließlich an Schwefel gebundenes Phosphoratom konnte anders als in zahlreichen anderen Verbindungen in den betrachteten Systemen bisher nicht beobachtet werden. Ebenso wurde in keinem Fall eine Koordination durch verbrückende Schwefelatome realisiert.

Die mit Hilfe von *ab initio* Rechnungen ermittelten Energien für die Dissoziation der beobachteten Addukte in die  $\text{P}_4\text{S}_x$ - und  $\text{TaCl}_5$ -Fragmente bzw. umgekehrt die Bildung der Addukte aus diesen wurden deshalb mit den Energien von Koordinationsalternativen der verschiedenen Phosphorsulfide verglichen, siehe Abbildung 3.33 und Tabelle A.2.5. Die Adduktvarianten wurden entsprechend ihrer Stabilitäten numeriert:

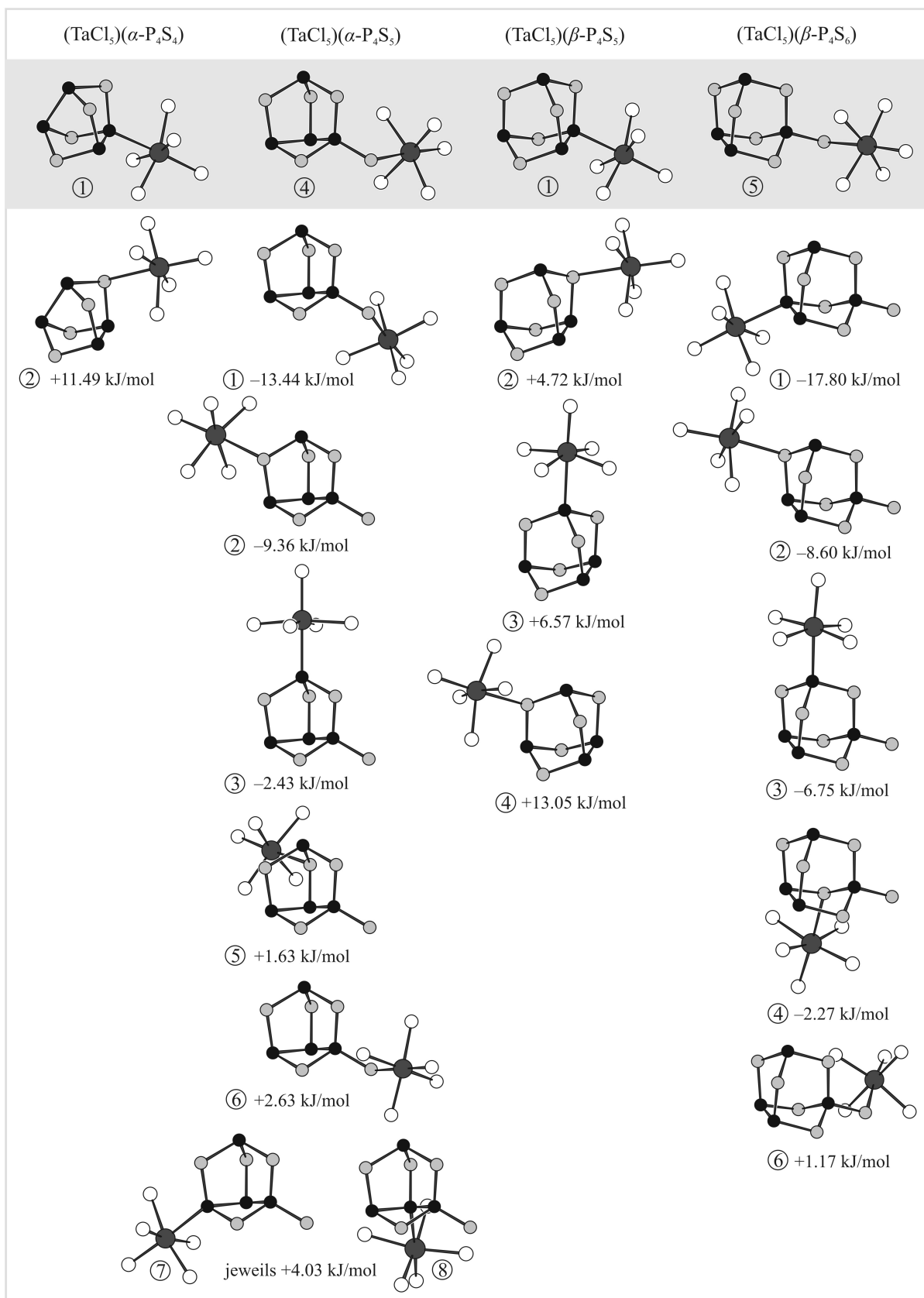
- Die Bildung des beobachteten  $(\text{TaCl}_5)(\alpha\text{-P}_4\text{S}_4)$ -Adduktes mit einer Koordination über eines der Phosphoratome ist demnach um  $11.49\text{ kJ/mol}$  günstiger als bei einer alternativen Koordination über eines der Schwefelatome (Variante 2).
- Für  $(\text{TaCl}_5)(\alpha\text{-P}_4\text{S}_5)$  wird in Lösung und im Kristall eine Koordination über das terminale Schwefelatom realisiert; dabei ist die  $\text{TaCl}_5$ -Einheit zum Käfig wie eingangs beschrieben ausgerichtet (Variante 4). Wird nun die Konformation durch Drehung um die P-S<sub>terminal</sub>-Bindung leicht verändert, gelangt man zu der um  $-13.44\text{ kJ/mol}$  stabileren Variante 1. Weiterhin sind offenbar auch die Koordinationen über das Schwefelatom S(14) ( $-9.36\text{ kJ/mol}$ ), Variante 2, bzw. über das apikale Phosphoratom



P(4) (−2.43 kJ/mol), Variante 3, energetisch günstiger als die beobachtete Koordinationsvariante. Die Verknüpfung der Adduktteile über das Schwefelatom S(34), Variante 5, bzw. über die basalen Phosphoratome P(1) und P(3), Varianten 7 und 8, sind dagegen energetisch weniger vorteilhaft (1.63 bzw. jeweils 4.03 kJ/mol). Ein weiteres Konformer der Koordination über das terminale Schwefelatom, Variante 6, scheint ebenfalls etwas weniger stabil zu sein (2.63 kJ/mol).

- Bei  $(\text{TaCl}_5)(\beta\text{-P}_4\text{S}_5)$  wird die Koordination über ein Hantel-Phosphoratom, also P(1) oder P(3), als günstigste Variante bestätigt. Die Koordination über eines der vier äquivalenten Schwefelatome liefert weniger Energie (4.72 kJ/mol), Variante 2; die  $\text{TaCl}_5$ -Einheit ist dabei zum Fünfring des Käfigs hin orientiert, d. h. die Ta-S-Bindung steht dann nahezu senkrecht zur P-P-Hantel (diese Ausrichtung der  $\text{TaCl}_5$ -Einheit ist energetisch deutlich günstiger als alle anderen Varianten der Anordnung). Die alternative Koordination über eines der  $\text{PS}_3$ -Phosphoratome P(2) oder P(4), Variante 3, ist noch ungünstiger (6.57 kJ/mol), ebenso eine Koordination über das verbrückende Schwefelatom S(24) (13.05 kJ/mol), Variante 4.
- Für  $(\text{TaCl}_5)(\beta\text{-P}_4\text{S}_6)$  stellt die Koordination an einem der Hantel-Phosphoratome, also P(2) oder P(3), die energetisch günstigste Variante dar (−17.80 kJ/mol im Vergleich zur im Kristall realisierten  $\text{S}_{\text{terminal}}$ -Koordination). Eine solche Koordinationsvariante könnte womöglich über eine Sulfurierung von  $(\text{TaCl}_5)(\beta\text{-P}_4\text{S}_5)$ -Addukt-molekülen mit einem geeigneten Sulfurierungsmittel realisiert werden.  
Die Bildung des Adduktes mit Koordination über das terminale Schwefelatom, die im Fall von  $(\text{TaCl}_5)(\beta\text{-P}_4\text{S}_6)$  beobachtet wird, ist in der im Kristall realisierten Konformation energetisch etwas günstiger als eine alternative Konformation, die durch Drehung um die P- $\text{S}_{\text{terminal}}$ -Bindung erhalten wird (Variante 6). Die Bildung der gefundenen Adduktvariante liefert allerdings weniger Energie als die Bildung von Konstitutionsisomeren mit einer Koordination über das Schwefelatom S(24) (−8.60 kJ/mol), Variante 2, bzw. über das apikale Phosphoratom P(4) (−6.75 kJ/mol), Variante 3, und auch über das Schwefelatom S(12) (−2.27 kJ/mol), Variante 4.

Alle weiteren denkbaren Adduktvarianten stellen energetisch deutlich ungünstigere Anordnungen dar und wurden deshalb in der Diskussion nicht berücksichtigt.



**Abbildung 3.33.** Beobachtete Addukte (grau unterlegt) und alternative Koordinationsvarianten. Weiterhin sind die relativen Gesamtenergien angegeben, siehe auch Tabelle A.2.5.

Diese Ergebnisse bestätigen bis zu einem gewissen Grad die experimentell gefundene Tendenz, daß eine Koordination entweder über terminale Schwefelatome oder über basale Phosphoratome bzw. über Phosphoratome, die an weitere Phosphoratome gebunden sind, bevorzugt wird. Die Bildung solcher Addukte scheint jedenfalls in der Gasphase zumeist energetisch günstiger als die Bildung alternativer Varianten.

Wie bereits erwähnt ist eine sterisch nahezu ungehinderte Rotation um die P-S<sub>terminal</sub>-Bindungsachse möglich, die Potentialmulden sind recht flach und eine Änderung der Ausrichtung der TaCl<sub>5</sub>-Einheit somit energetisch wenig aufwendig. Die *ab initio* Rechnungen zeigen, daß im konkreten Fall des Adduktes (TaCl<sub>5</sub>)( $\alpha$ -P<sub>4</sub>S<sub>5</sub>) das Konformer mit einer auf die P<sub>3</sub>-Basis ausgerichteten TaCl<sub>5</sub>-Einheit energetisch günstiger ist, die Drehung in die beobachtete Position aber nur eine geringe Aktivierungsbarriere besitzt und die im Kristall realisierte Ausrichtung relativ zum Käfig ebenfalls ein energetisches Minimum darstellt. Somit scheint die (Dipol-)Wechselwirkung zwischen den einzelnen Molekülen auch eine gewisse Rolle zu spielen, so daß die entsprechende beobachtete Konformation im Kristall ausgebildet wird. In Lösung findet möglicherweise ein schneller Wechsel zwischen den verschiedenen Konformationsvarianten statt.

Insgesamt bleibt zu erwähnen, daß die Unterschiede zwischen den berechneten Dissoziationsenergien der verschiedenen Koordinationsvarianten insgesamt recht klein sind. Außerdem erscheint hier der Hinweis wichtig, daß es sich um Berechnungen für Moleküle handelt, die sich in der Gasphase aus den Fragmenten bilden. Aufgrund dieser geringen Energieunterschiede und der ungeklärten Einflüsse der Reaktionsbedingungen im weitesten Sinn ist es durchaus denkbar, daß auf anderen Reaktionswegen andere als die bisher gefundenen und hier vorgestellten Adduktvarianten erhalten werden können bzw. geringfügige Veränderungen, beispielsweise eine Hülle aus leicht polarisierbaren Lösungsmittelmolekülen wie CS<sub>2</sub>, eine Veränderung der für die Gasphase gefundenen Stabilitätsreihenfolge der verschiedenen Koordinationsvarianten für die einzelnen Phosphorsulfidaddukte bewirken können.

#### *Weitere Phosphorchalkogenidaddukte*

Die Triebkraft der Reaktionen zwischen Lewis-Säuren und Lewis-Basen ist die Ausbildung der koordinativen Bindung. Diese sollte im Fall der vorgestellten Addukte um so größer sein, je größer die Basizität der bindungsbildenden Käfigatome ist, da die Säure die gleiche bleibt [39, 204]. Allerdings ist bei diesen Addukten grundsätzlich ein Großteil der Bindungsenergie bei der Ausbildung der Bindung zwischen den Käfigen und den TaCl<sub>5</sub>-Einheiten auf Dispersionswechselwirkungen hoher Reichweite zurückzuführen; der Anteil der durch eine kovalente Bindung gewonnenen Energie an der Gesamtbindungsenergie ist dagegen recht klein. Berücksichtigt man die hohen Polarisierbarkeiten der einzelnen Adduktteile, dann ist die Tatsache nicht verwunderlich, daß in diesen Molekülen van der Waals-Wechselwirkungen beträchtlich zur gesamten Bindungsenergie beitragen. Aus diesem Grund müssen neben den

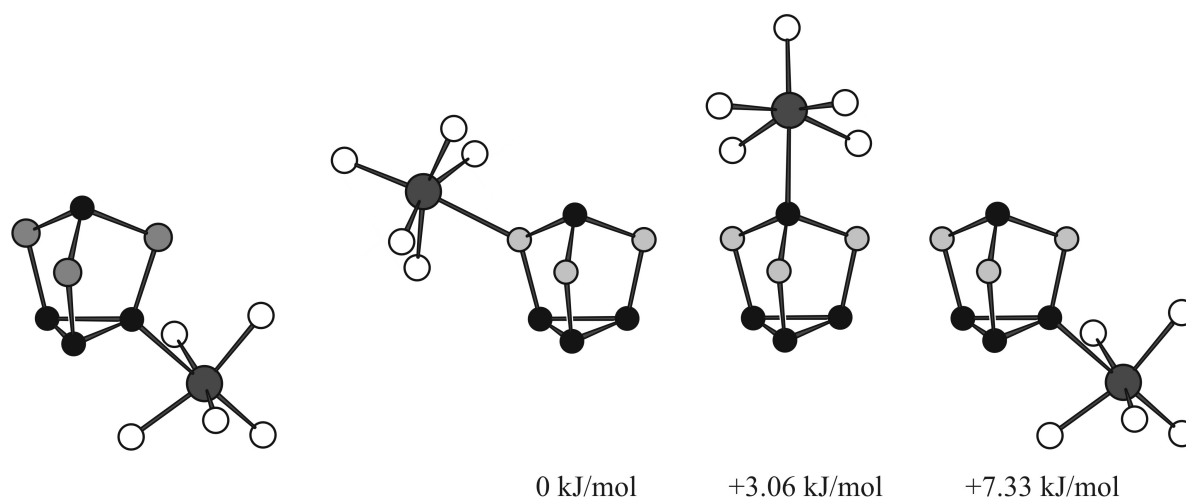
Wechselwirkungen zwischen den unmittelbar die Bindung zwischen den Einheiten ausbildenden Atomen auch die Einflüsse daran angrenzender Atome für die Berechnung der Dissoziationsenergien der Adduktvarianten einbezogen werden.

Vermutlich ist zwar die Basizität der apikalen Phosphoratome generell etwas geringer als die der basalen, bzw. die der vollständig an Schwefelatome gebundenen Phosphoratome geringer als die der an ein weiteres Phosphoratom gebundenen Phosphoratome, aber diese Basizitätsargumente reichen hier keineswegs aus, um zu begründen, weshalb eine Bindungsknüpfung mit den Lewis-sauren Metallhalogenideinheiten wie beobachtet erfolgt.

Möglicherweise bilden höhere Phosphorsulfide wie  $P_4S_7$  bereits keine Addukte mehr aus, da die Bildung von Addukten über die terminalen Schwefelatome aufgrund der höheren Reaktivität dieser Sulfide [8] direkt zur Fraktionierung der Käfige führt. Ähnlich verhält es sich wahrscheinlich mit der Ausbildung von Mehrfachaddukten. Bisher wurde nur bei den  $\beta$ - $P_4S_4$ -Addukten eine Koordination von mehr als einem  $MX_5$ -Molekül beobachtet, was wiederum mit einer dadurch erreichten Stabilisierung dieses Käfigs zusammenhängen kann [205]. Die Bindung weiterer  $MX_5$ -Einheiten an die Käfigmoleküle führt offenbar nicht zu stabilen Addukten, da die Basizität der restlichen Käfigatome durch die Koordination deutlich reduziert wird. Ähnliches findet man zum Beispiel bei den Phosphoroxidaddukten – bei  $(BH_3)_n(P_4O_6)$  und  $(BF_3)_n(P_4O_7)$  trat eine deutliche Abnahme der Tendenz zur Addition weiterer Lewis-saurer Moleküle ein, sobald ein  $BX_3$ -Molekül am Phosphoroxidkäfig gebunden war, bzw. werden für die Bildung von  $P_4O_7$ -Addukten deutlich stärkere Lewis-Säuren als für die Bildung von  $P_4O_6$ -Addukten benötigt [8, 48].

Neben höheren Phosphorsulfiden  $P_4S_x$  ( $x \geq 7$ ) entstehen bei den untersuchten Reaktionsbedingungen entgegen anfänglicher Erwartungen auch keine  $P_4S_3$ - $MCl_5$ -Addukte ( $M = Nb, Ta$ ). Allein das den isomorphen Käfig  $P_4Se_3$  enthaltende Addukt  $(NbCl_5)(P_4Se_3)$ , in welchem eines der basalen Phosphoratome des Käfigs eine Bindung zum Metall eingeht, konnte bisher erhalten werden. Im Gegensatz dazu sind besonders von  $P_4Ch_3$  zahlreiche Adduktverbindungen mit sowohl basaler als auch apikaler Koordination bekannt, Kapitel 1.

Die Bildungsenergien für theoretische Addukte aus  $P_4S_3$  und  $TaCl_5$  wurden deshalb berechnet, Abbildung 3.34. Die Bildung eines Addukts mit Koordination über ein Schwefelatom ist energetisch vorteilhafter als andere mögliche Adduktvarianten. Die Gesamtenergie einer  $P_{\text{apikal}}$ -Koordinationsvariante ist im Vergleich dazu etwas größer (+3.06 kJ/mol), jedoch geringer als Gesamtenergie einer  $P_{\text{basal}}$ -Koordinationsvariante (+7.33 kJ/mol gegenüber der ersten Variante). Diese Werte gelten allerdings für die Gasphase, Aussagen für die Bildung unter den gewählten experimentellen Bedingungen können auch hierfür nicht getroffen werden.



**Abbildung 3.34.** Links: Das bekannte Addukt  $(\text{NbCl}_5)(\text{P}_4\text{Se}_3)$  [1]. Rechts: Verknüpfungsvarianten eines theoretischen  $(\text{TaCl}_5)(\text{P}_4\text{S}_3)$ -Adduktes mit relativen Gesamtenergien. Nb, Ta: dunkelgrau; Cl: weiß; P: schwarz; Se: mittelgrau; S: hellgrau.

Die früher an verschiedenen Systemen [35, 38, 39] durchgeführten quantenchemischen Berechnungen zeigten, daß je nach Lewis-Säure in der Gasphase zum Teil das apikale, zum Teil das basale Addukt von  $\text{P}_4\text{S}_3$  energetisch stabiler ist. In der Literatur wird die Frage, ob sich im Experiment letztendlich ein apikales oder basales ( $\text{P}_4\text{Ch}_3$ -)Addukt bildet, meist damit beantwortet, daß dies neben meist nicht näher erläuterten elektronischen Gründen vor allem von kleinen Effekten wie zum Beispiel Einflüssen der Lösungsmittel oder von der Waals-Wechselwirkungen zwischen den Molekülen abhängt. Eine grundlegende und systematische Untersuchung zu den allgemeinen Wechselwirkungen der Koordinationspartner, auch im Hinblick auf die elektronische Struktur sowie Stärke und Härte der wechselwirkenden Atome, wurde hierfür aber bisher nicht durchgeführt.

Auch im Fall der vorgestellten Untersuchungen zum Koordinationsverhalten von Phosphorchalkogeniden gegenüber Niob- und Tantalpentahalogeniden kann insgesamt keine einfache Antwort gegeben werden, da auch hier die genannten Einflüsse nicht bekannt sind.

Bei den Experimenten wurde jeweils das Phosphorchalkogenid variiert, die Lewis-Säure und die Randbedingungen wie Temperatur, Lösungsmittel, sterische Gegebenheiten aber gleich belassen. Anhand der erhaltenen Ergebnisse können für diese Randbedingungen gewisse Vorhersagen getroffen werden, welche der hypothetischen Adduktvarianten weiterer, in den Experimenten nicht einbezogener Phosphorchalkogenide bevorzugt gebildet werden sollten. So ist beispielsweise für die Phosphorsulfide  $\gamma$ - und  $\delta$ - $\text{P}_4\text{S}_6$  [11] zu vermuten, daß eine Koordination entweder über terminale Schwefelatome oder basale Phosphoratome erfolgt, eine Koordination über Phosphoratome einer  $\text{PS}_3$ -Gruppe dagegen vermutlich nicht stattfindet. Auf Systeme mit anderen Lewis-Säuren etc. lassen sich die gefundenen Tendenzen allerdings nicht ohne weiteres übertragen.

---

Bisher wurde eine koordinative Bindung zwischen der  $MX_5$ -Einheit und dem terminalen Schwefelatom eines Käfigs nur bei Addukten mit Tantalpentachlorid beobachtet. Mit Niob konnte dagegen nur das strukturell ähnliche  $(NbCl_5)(Ph_3PS)$ -Addukt erhalten werden. Möglicherweise ist hierfür als Grund anzuführen, daß Niob im Vergleich zu Tantal ein niedrigeres Reduktionspotential für die Reduktion vom fünfwertigen zum vierwertigen Metall zeigt und somit verstärkt Nebenreaktionen z. B. unter Bildung von Nb(IV) auftreten. Damit ließe sich auch die Beobachtung begründen, daß das Addukt  $(NbCl_5)_2(\beta-P_4S_4)$  aus  $P_4S_3$  und  $Nb_2Cl_{10}$  viel schneller gebildet wird als das entsprechende  $(TaCl_5)_2(\beta-P_4S_4)$ -Addukt.

## 4 CO-KRISTALLISATE $(M_2Cl_{10})(P_4S_{10})_2$ , $M = Nb, Ta$

Die Umsetzung des schwefelreichsten käfigartigen Phosphorsulfides  $P_4S_{10}$  mit den Metallpentachloriden  $Nb_2Cl_{10}$  und  $Ta_2Cl_{10}$  führte nicht zu Addukt-molekülen, aus denen die bisher beschriebenen Phosphorsulfid-Metallhalogenid-Verbindungen aufgebaut sind, sondern zu Co-Kristallisaten der Summenformel  $(M_2Cl_{10})(P_4S_{10})_2$ .

### 4.1 ERGEBNISSE DER EINKRISTALLSTRUKTURANALYSEN

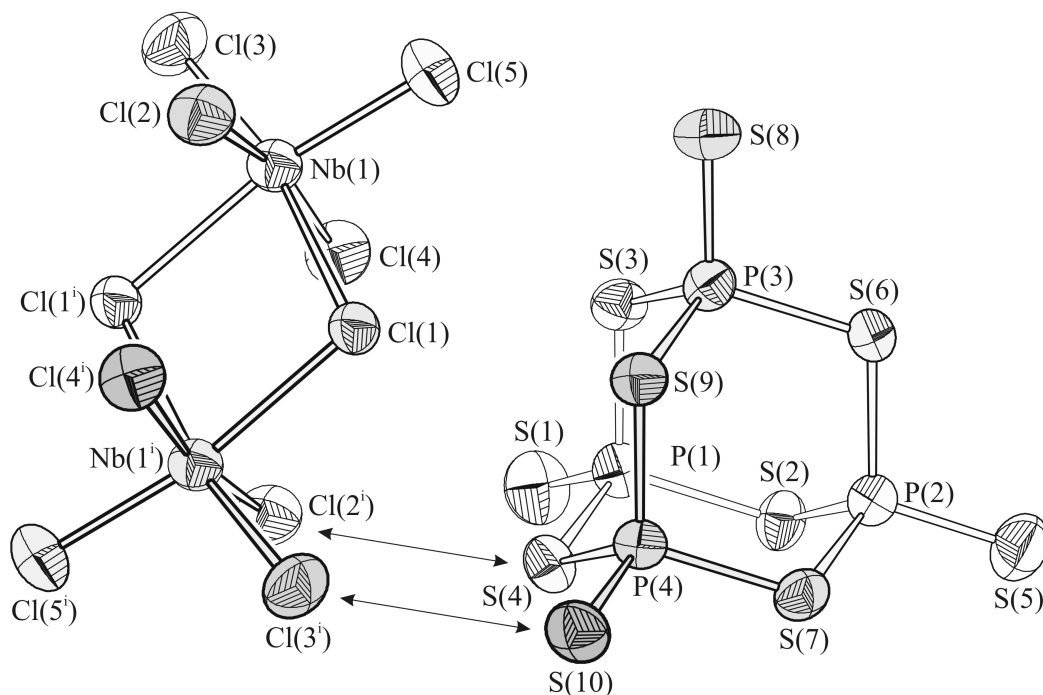
Das Co-Kristallisat  $(Ta_2Cl_{10})(P_4S_{10})_2$  tritt in zwei polymorphen Varianten auf, einer triklinen und einer monoklinen Form.  $(Nb_2Cl_{10})(P_4S_{10})_2$  wurde dagegen bisher nur in der triklinen Form erhalten.

Die triklinen Co-Kristallisate  $(M_2Cl_{10})(P_4S_{10})_2$  ( $M = Nb, Ta$ ) kristallisieren isotyp in der Raumgruppe  $P\bar{1}$  mit den Gitterparametern  $a = 9.577(3) \text{ \AA}$ ,  $b = 10.894(3) \text{ \AA}$ ,  $c = 11.477(3) \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 71.40(3)^\circ$ ,  $\beta = 68.14(3)^\circ$ ,  $\gamma = 67.58(3)^\circ$  für  $(Nb_2Cl_{10})(P_4S_{10})_2$  bzw.  $a = 9.643(3) \text{ \AA}$ ,  $b = 10.963(3) \text{ \AA}$ ,  $c = 11.572(3) \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 71.54(3)^\circ$ ,  $\beta = 68.11(3)^\circ$ ,  $\gamma = 67.61(3)^\circ$  für  $(Ta_2Cl_{10})(P_4S_{10})_2$ . Die Gütewerte der Kristallstrukturverfeinerung betragen  $R_1 (F_o > 4 \sigma(F_o)) = 0.058$ ,  $wR_2 = 0.132$ ,  $Goof = 1.03$  für  $(Nb_2Cl_{10})(P_4S_{10})_2$  und  $R_1 (F_o > 4 \sigma(F_o)) = 0.050$ ,  $wR_2 = 0.188$ ,  $Goof = 1.04$  für  $(Ta_2Cl_{10})(P_4S_{10})_2$  (siehe Anhang, Tabellen A.1.50 und A.1.56).

Der untersuchte Kristall der triklinen Form von  $(Ta_2Cl_{10})(P_4S_{10})_2$  wies eine partiell meroedrische Verzwillingung auf, wobei diese nicht mit der im folgenden beschriebenen Polymorphie bzw. Stapelfehlordnung zusammenhängt. Die Kristallstrukturverfeinerung erfolgte unter Verwendung einer Reflexdatei im HKLF5-Format [J]. Das Zwillingsverhältnis im untersuchten Kristall beträgt  $0.432(2) : 0.568(2)$  (*BASF*), die Zwillingsmatrix lautet:

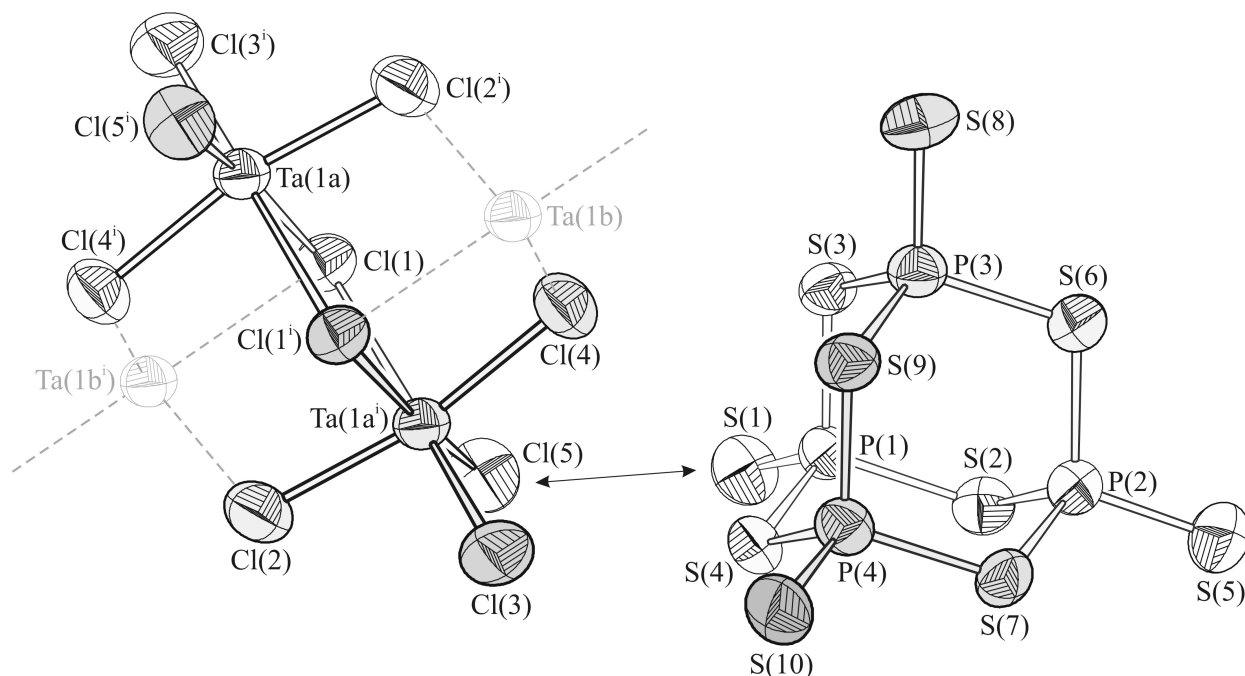
$$\begin{bmatrix} -1 & 2/3 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 2/3 & -1 \end{bmatrix}.$$

Die polymorphe monokline Form der Verbindung  $(Ta_2Cl_{10})(P_4S_{10})_2$  kristallisiert in der Raumgruppe  $P2_1/n$  mit den Gitterparametern  $a = 12.001(3) \text{ \AA}$ ,  $b = 10.983(3) \text{ \AA}$ ,  $c = 15.991(4) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 102.24(3)^\circ$ . Die Gütewerte der Kristallstrukturverfeinerung unter Berücksichtigung der Stapelfehlordnung betragen  $R_1 (F_o > 4 \sigma(F_o)) = 0.043$ ,  $wR_2 = 0.103$ ,  $Goof = 1.09$  (Tabelle A.1.53).



**Abbildung 4.1.**

Benachbarte Moleküle  $\text{Nb}_2\text{Cl}_{10}$  (links;  $i$ ):  $-x, -y, -z$ ) und  $\text{P}_4\text{S}_{10}$  (rechts) des triklinen Co-Kristallisates  $(\text{Nb}_2\text{Cl}_{10})(\text{P}_4\text{S}_{10})_2$ . Die Schwingungsellipsoide umfassen 70 % der Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Atome. Pfeile zeigen die mit 3.66 Å kürzesten Abstände zwischen den Molekülen an.



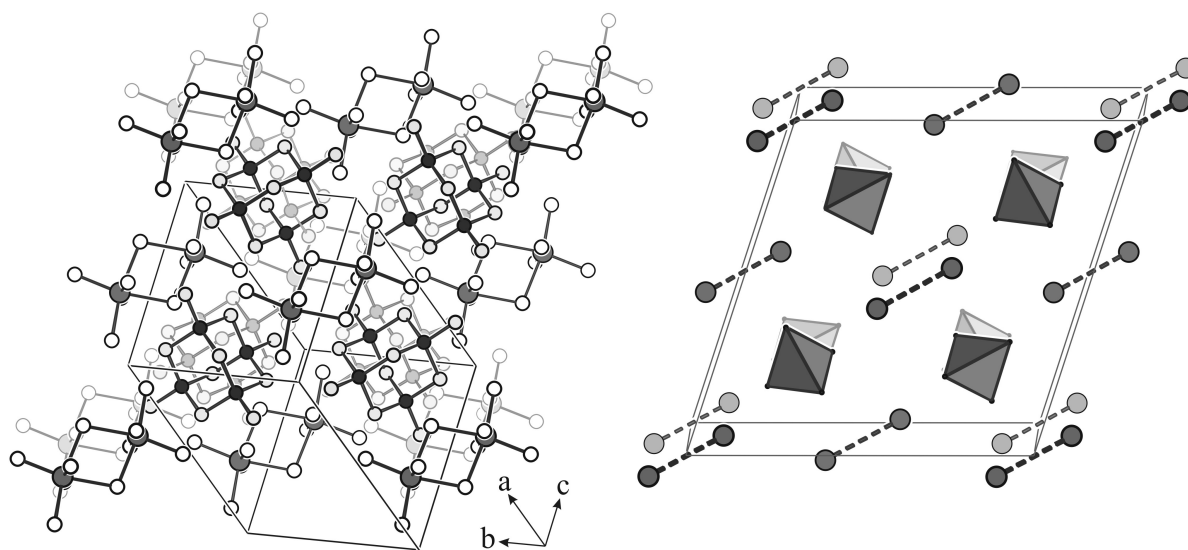
**Abbildung 4.2.**

Benachbarte Moleküle  $\text{Ta}_2\text{Cl}_{10}$  (links;  $i$ ):  $-x, -y, -z$ ) und  $\text{P}_4\text{S}_{10}$  (rechts) des monoklinen Co-Kristallisates  $(\text{Ta}_2\text{Cl}_{10})(\text{P}_4\text{S}_{10})_2$ . Die Schwingungsellipsoide umfassen 70 % der Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Atome. Der Pfeil zeigt den mit 3.69 Å kürzesten Abstand zwischen den Molekülen an. Die Fehlordnung ist durch die grau dargestellten, zu etwa 8 % besetzten Atompositionen Ta(1b) angedeutet.

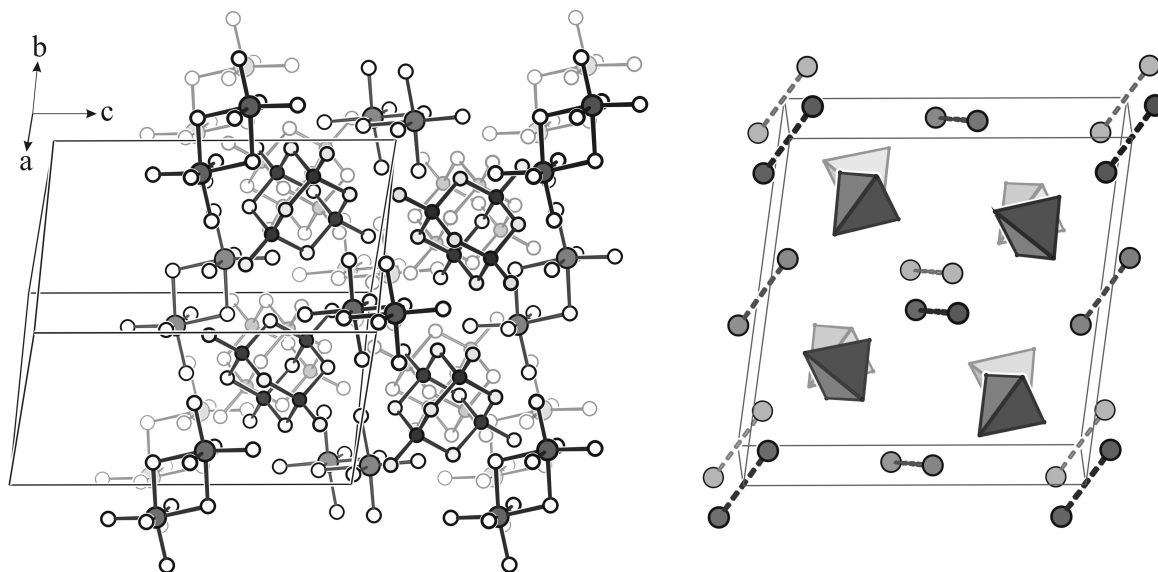


In  $(M_2Cl_{10})(P_4S_{10})_2$ ,  $M = Nb, Ta$ , liegen die  $M_2Cl_{10}$ -Moleküle wie in den Modifikationen der binären Metallhalogenide in Form zweier geringfügig verzerrter kantenverknüpfter Oktaeder gemäß  $(MCl_{4/1}Cl_{2/2})_2$  vor. Die in der Verbindung enthaltenen  $P_4S_{10}$ -Moleküle sind wie in der entsprechenden binären Verbindung aufgebaut und stellen nahezu unverzerrte adamantan-analoge Käfige dar. Die ermittelten Bindungslängen und -winkel stimmen innerhalb der dreifachen Standardabweichung mit denen der Edukte überein [206 – 209]. Aufgrund der sterischen Abschirmung durch Chlor- bzw. Schwefelatome bestehen keinerlei bindende Wechselwirkungen zwischen Metall- und Phosphoratomen, Abbildungen 4.1 und 4.2. Die kürzesten intermolekularen Abstände zwischen Chlor und Schwefel sind mit 3.66 Å bzw. 3.68 Å ( $(M_2Cl_{10})(P_4S_{10})_2$ ,  $M = Nb, Ta$ , triklin) und 3.69 Å ( $(Ta_2Cl_{10})(P_4S_{10})_2$ , monoklin) etwas größer als die Summe der van der Waals-Radien dieser Atomsorten [151].

Bei beiden polymorphen Varianten läßt sich die Packung der Moleküle im Kristall als  $CaF_2$ -Strukturtyp auffassen, wobei  $M_2Cl_{10}$ -Moleküle die Positionen der Calciumionen und  $P_4S_{10}$ -Moleküle die Positionen der Fluoridionen einnehmen, Abbildungen 4.3 und 4.4. Atomkoordinaten und anisotrope Auslenkungsparameter für alle Atome sind in den Tabellen A.1.51 bis A.1.58 aufgeführt.



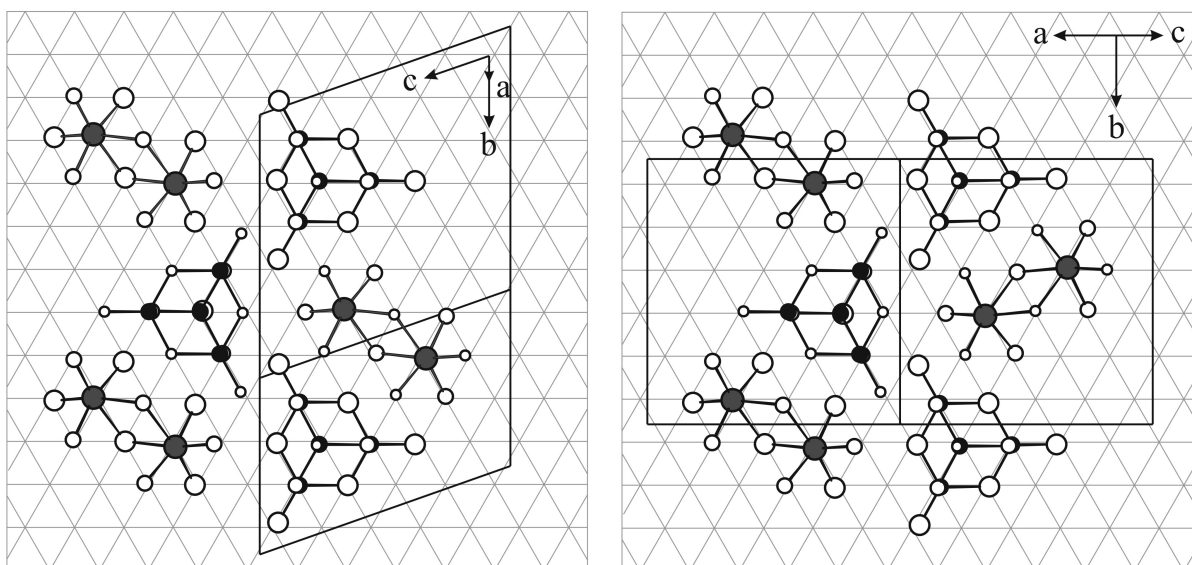
**Abbildung 4.3.** Links: Anordnung der Moleküle im triklinen Co-Kristallisat  $(M_2Cl_{10})(P_4S_{10})_2$ ,  $M = Nb, Ta$ . P: schwarz; S: hellgrau; M: dunkelgrau; Cl: weiß. Rechts: Schematische Darstellung der  $Ta_2Cl_{10}$ -Moleküle (Hanteln) sowie der  $P_4S_{10}$ -Moleküle (Tetraeder) zur Verdeutlichung der  $CaF_2$ -analogen Molekülpackung.



**Abbildung 4.4.** Links: Anordnung der Moleküle im monoklinen Co-Kristallisat  $(\text{Ta}_2\text{Cl}_{10})(\text{P}_4\text{S}_{10})_2$ . P: schwarz; S: hellgrau; Ta: dunkelgrau; Cl: weiß. Rechts: Schematische Darstellung der  $\text{Ta}_2\text{Cl}_{10}$ -Moleküle (Hanteln) sowie der  $\text{P}_4\text{S}_{10}$ -Moleküle (Tetraeder) zur Verdeutlichung der  $\text{CaF}_2$ -analogen Molekülpackung.

Die Kristallstruktur kann modellhaft auch als Kugelpackung aufgefaßt werden, in der die vorhandenen Lücken teilweise besetzt sind: Die Chloratome der  $\text{M}_2\text{Cl}_{10}$ -Moleküle bilden, ähnlich wie bei einigen binären  $\text{M}_2\text{X}_{10}$ -Metallhalogeniden ( $M$  = Übergangsmetall,  $X$  = Halogen) [210], zusammen mit den Schwefelatomen der  $\text{P}_4\text{S}_{10}$ -Moleküle eine verzerrte kubisch-dichteste Kugelpackung; Niob- bzw. Tantalatome besetzen darin einen Teil der Oktaederlücken und Phosphoratome einen Teil der Tetraederlücken (Abbildung 4.5). Bei dreißig packungsbildenden Atomen (zehn Chlor- und zwanzig Schwefelatomen) und jeweils zwei vorhandenen Metallatomen bzw. jeweils acht vorhandenen Phosphoratomen ergibt sich eine Besetzung der Oktaederlücken von  $1/15$  und eine Besetzung der Tetraederlücken von  $2/15$ .

Metallatome und Phosphoratome können natürlich unterschiedliche Lücken in den Zwischenschichten dieser Packung besetzen. Werden die Lücken so besetzt, daß alle  $\text{M}_2\text{Cl}_{10}$ -Moleküle gleichsinnig ausgerichtet sind, so wird die triklone Variante der Verbindung  $(\text{M}_2\text{Cl}_{10})(\text{P}_4\text{S}_{10})_2$  erhalten; wechselt die Orientierung der  $\text{M}_2\text{Cl}_{10}$ -Moleküle schichtweise, so ergibt sich die monokline Variante, Abbildungen 4.5 und 4.6. Die  $\text{P}_4\text{S}_{10}$ -Moleküle besetzen die je nach  $\text{M}_2\text{Cl}_{10}$ -Orientierung freien Plätze.



**Abbildung 4.5.** Ausschnitt aus der Kristallstruktur der triklinen (links) und der monoklinen (rechts) Stapelvariante von  $(\text{Ta}_2\text{Cl}_{10})(\text{P}_4\text{S}_{10})_2$  mit Blickrichtung auf die Schichten A, B, C der verzerrten kubisch-dichtesten Kugelpackung. Die Größen der S- und Cl-Atome zeigen die Zugehörigkeit zur jeweiligen Schicht A (groß), B (mittel) und C (klein) an. Ta: dunkelgrau; P: schwarz; S, Cl: weiß.

Grundsätzlich ist damit entweder eine völlige Gleichorientierung aller  $\text{M}_2\text{Cl}_{10}$ -Moleküle oder ein geordneter Wechsel der Schichten mit verschiedenen Orientierungen möglich; darüber hinaus kann aber auch eine unterschiedlich wechselnde Abfolge von Molekülorientierungen in Stapelrichtung realisiert werden und folglich können verschiedene Überstrukturvarianten oder auch Stapelfehlordnungen auftreten.

Die Analyse der aus der Differenz-Fourier-Synthese erhaltenen Elektronendichtemaxima ergab, daß die meisten der untersuchten  $(\text{Ta}_2\text{Cl}_{10})(\text{P}_4\text{S}_{10})_2$ -Kristalle eine solche statische Fehlordnung der Moleküle aufweisen. Die Kristallstrukturverfeinerung auf Grundlage der Daten eines Kristalls, bei dem eine monokline Elementarzelle gefunden wurde, führt zu zwei Splitpositionen Ta(1a) und Ta(1b) für das Tantalatom, mit einem Besetzungsverhältnis von ca. 92 % zu 8 %, siehe Abbildung 4.2. Wäre nur Ta(1a) besetzt, würde die Orientierung regulär wechseln und man erhielte die ideale monokline Form von  $(\text{Ta}_2\text{Cl}_{10})(\text{P}_4\text{S}_{10})_2$ . Wären dagegen Ta(1a) und Ta(1b) jeweils zur Hälfte besetzt und würde eine Ausordnung mit der kleinstmöglichen Elementarzelle realisiert, erhielte man die ideale trikline Form von  $(\text{Ta}_2\text{Cl}_{10})(\text{P}_4\text{S}_{10})_2$ , siehe auch Abbildung 4.6.

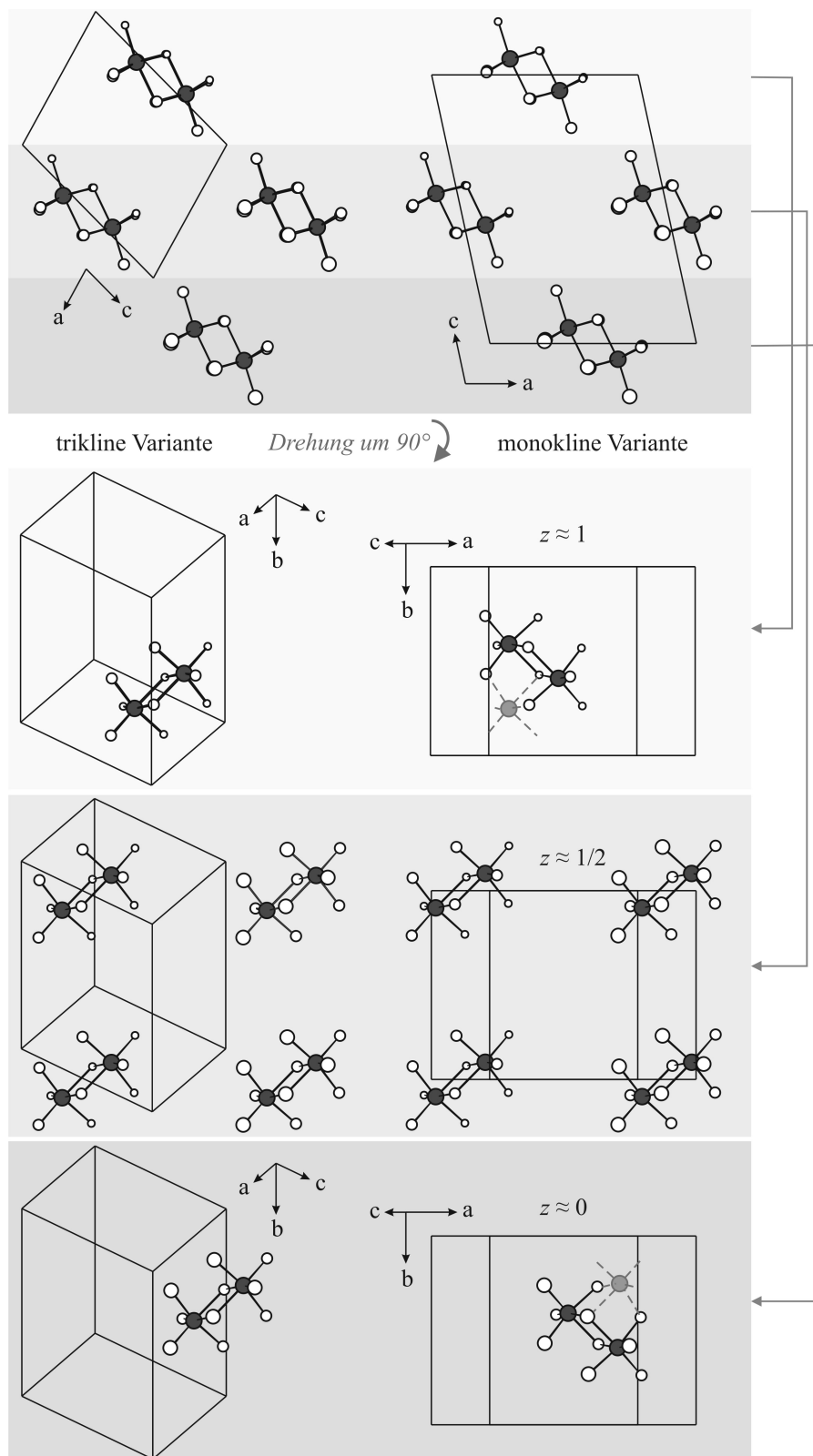
Da eine andere Ausordnung der Doppeloktaeder eine andere Anordnung der  $\text{P}_4\text{S}_{10}$ -Moleküle zur Folge hat, müßten ebenso auch Splitpositionen für Phosphor-, Schwefel- und Chloratome eingeführt werden. Die Information über die deutlich schwächer besetzten Positionen ist jedoch gering (Phosphor-, Schwefel- und Chloratome besitzen wesentlich weniger Elektronen, so daß die Beugungsintensität viel niedriger ist, zudem überlagern sich einige Positionen verschiedener Atomsorten teilweise) und die Verfeinerung mit Splitlagen gelang

nur unzureichend; auf die Einführung eines Splitmodells für diese Atome wurde deshalb letztendlich verzichtet.

Im reziproken Raum der gefundenen monoklinen Variante treten diffuse Streifen zwischen den einzelnen Bragg-Reflexen entlang  $c^*$  auf; demnach liegt hier eine eindimensionale Fehlordnung (Stapelfehlordnung) von parallel zur (001)-Ebene angeordneten Schichten vor, Abbildung 4.6. Dies bedeutet, daß im Realraum eine Verwachsung von Domänen mit einem innerhalb der Domänen einheitlichen („triklinen“ oder „monoklinen“) Orientierungsmuster der  $M_2Cl_{10}$ -Moleküle vorliegt. Diese Domänen sind kleiner als die Kohärenzlänge der Röntgenstrahlung, so daß keine Überstrukturreflexe resultieren, aber groß genug, daß die zwischen den scharfen Bragg-Reflexen der gemittelten Struktur verschmierte Beugungsintensität in Form von diffusen Streifen detektiert werden kann.

---

Vermutlich wurde die Ausbildung zweier Polymorphe bisher nur bei der Tantalverbindung beobachtet, da die Molekylvolumina der Co-Kristallisationsbausteine  $P_4S_{10}$  und  $Ta_2Cl_{10}$  nahezu gleich groß sind, während sich die Molekylvolumina von  $P_4S_{10}$  und  $Nb_2Cl_{10}$  stärker unterscheiden; im Fall des Tantalpentachlorids können durch die somit geringere Verzerrung der Packung viel leichter verschiedene Packungsvarianten ausgebildet werden.

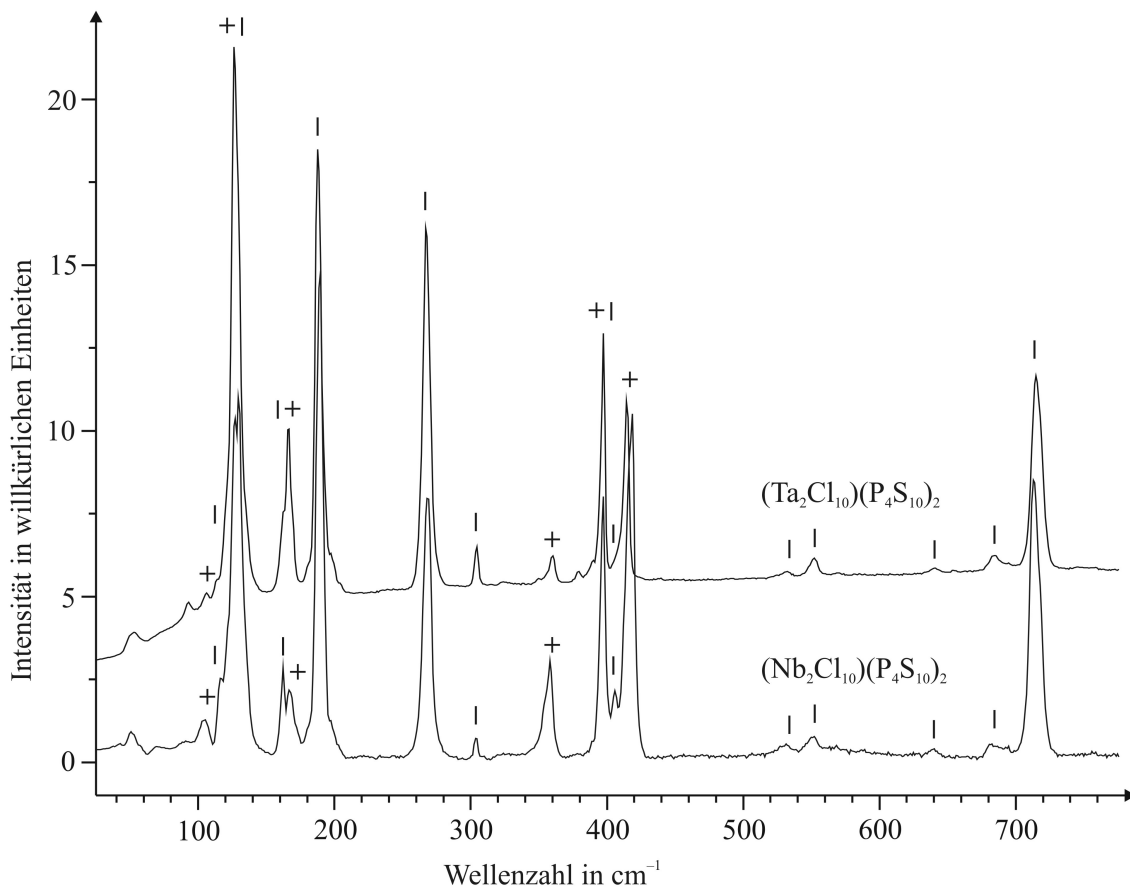


**Abbildung 4.6.** Anordnung der  $\text{Ta}_2\text{Cl}_{10}$ -Moleküle im triklinen (links) und im monoklinen (rechts) Polymorph. Im oberen Teil der Abbildung ist jeweils die Projektion der Kristallstruktur entlang  $[010]$  abgebildet, im unteren Abbildungsteil sind jeweils im Einzelnen die in der Aufsicht gezeigten Schichten dargestellt, die im oberen Abbildungsteil mit der entsprechenden Graustufe gekennzeichnet sind. Im triklinen Polymorph sind alle  $\text{Ta}_2\text{Cl}_{10}$ -Moleküle gleichsinnig, im monoklinen Polymorph dagegen abwechselnd ausgerichtet; die grau dargestellten Ta(1b)-Atome deuten die Fehlordnung an.

## 4.2 RAMANSPEKTROSKOPIE

Die Art der Koordinationssphäre bzw. die auftretenden Bindungswechselwirkungen von Molekülen oder -fragmenten mit umgebenden Atomen beeinflusst die Frequenzen der Molekülschwingungen. Um die Wechselwirkungen zwischen  $M_2Cl_{10}$ - und  $P_4S_{10}$ -Molekülen zu untersuchen, wurden Ramanspektren von zuvor röntgenographisch untersuchten Kristallen der Co-Kristallisate aufgenommen, siehe Abbildung 4.7. Sie zeigen Banden, die sich jeweils auf Schwingungen der  $P_4S_{10}$ - bzw. der  $M_2Cl_{10}$ -Moleküle zurückführen lassen. Die beobachteten Ramanresonanzen umfassen einen Frequenzbereich von ca. 100 bis  $720\text{ cm}^{-1}$ , wobei die Schwingungsbanden des  $P_4S_{10}$ -Käfigs etwa zwischen 110 und  $720\text{ cm}^{-1}$  auftreten, die Banden der  $M_2Cl_{10}$ -Moleküle etwa zwischen 100 und  $420\text{ cm}^{-1}$ . Eine Zuordnung der Ramanintensitäten zu den Moden der verschiedenen Moleküle erfolgte durch einen Vergleich mit Literaturdaten ( $P_4S_{10}$ : [164, 211, 212];  $Nb_2Cl_{10}$ : [99, 142, 159];  $Ta_2Cl_{10}$ : [142, 159]). Die Frequenzen der einzelnen Moden weichen nicht oder nur geringfügig von diesen ab; zusätzliche Signale oder Frequenzverschiebungen, die auf Wechselwirkungen zwischen den Molekülen hinweisen könnten, wurden nicht beobachtet.

Der minimale Abstand zwischen Schwefelatomen verschiedener Moleküle in kristallinem  $P_4S_{10}$  beträgt  $3.56\text{ Å}$ ; der minimale Abstand der Chloratome verschiedener Moleküle in binärem  $Nb_2Cl_{10}$  beträgt  $3.63\text{ Å}$ , in  $Ta_2Cl_{10}$   $3.66\text{ Å}$ . In den vorgestellten Co-Kristallisaten betragen die minimalen Abstände der Schwefel- und Chloratome zwischen den Molekülen in  $(Nb_2Cl_{10})(P_4S_{10})_2$   $3.66\text{ Å}$ , in  $(Ta_2Cl_{10})(P_4S_{10})_2$   $3.68\text{ Å}$  (triklin) bzw.  $3.69\text{ Å}$  (monoklin) und liegen damit alle im Bereich von van der Waals-Bindungslängen. Die unterschiedliche Umgebung der Moleküle in den binären Verbindungen und in den vorgestellten Co-Kristallisaten hat also offensichtlich keinen Einfluß auf die Schwingungsfrequenzen, was die Unabhängigkeit der beiden Molekülsorten hervorhebt, ähnlich wie zum Beispiel auch in den Co-Kristallisaten  $(SbCl_3)(S_8)$  und  $(SnI_4)(S_8)_2$  [213, 214].



**Abbildung 4.7.** Ramanspektren der triklinen Polymorphe  $(\text{Ta}_2\text{Cl}_{10})(\text{P}_4\text{S}_{10})_2$  (oben) und  $(\text{Nb}_2\text{Cl}_{10})(\text{P}_4\text{S}_{10})_2$  (unten). Die Anregungswellenlänge betrug 633 nm.  $\text{P}_4\text{S}_{10}$ -Banden sind mit I und  $\text{M}_2\text{Cl}_{10}$ -Banden mit + gekennzeichnet. Die Spektren der monoklinen und der triklinen Form von  $(\text{Ta}_2\text{Cl}_{10})(\text{P}_4\text{S}_{10})_2$  unterscheiden sich nicht.

## 4.3 DISKUSSION

Im Gegensatz zu den bereits beschriebenen Umsetzungen anderer Phosphorchalkogenide mit den Metallhalogeniden, bei denen es zur Adduktbildung kommt, werden in diesem Fall Co-Kristallisate gebildet. Zwischen den in  $(\text{Nb}_2\text{Cl}_{10})(\text{P}_4\text{S}_{10})_2$  bzw.  $(\text{Ta}_2\text{Cl}_{10})(\text{P}_4\text{S}_{10})_2$  vorhandenen Molekülen wirken somit ausschließlich van der Waals-Kräfte. Eine ähnliche Situation findet man beispielsweise in den Verbindungen  $(\text{WCl}_6)(\text{S}_8)$ ,  $(\text{WCl}_4\text{S})(\text{S}_8)$ ,  $(\text{SbCl}_3)(\text{S}_8)$ ,  $(\text{SnI}_4)(\text{S}_8)_2$  [213 – 216], die jeweils isolierte  $\text{S}_8$ -Ringe enthalten.

Co-Kristallisate bestehen meist aus zwei Molekülsorten im Verhältnis 1 : 1 oder 1 : 2 (komplexere Systeme sind eher selten) und bilden sich grundsätzlich dann, wenn die freie Energie des Produktes (Co-Kristallisat) niedriger ist als die gemittelte freie Energie der Edukte. Die schwachen Wechselwirkungen zwischen den Molekülsorten reichen hierfür offenbar aus. Durch die Anwesenheit verschiedenartiger Moleküle im Kristall kann oftmals zusätzlich eine dichtere Packung erreicht werden als bei getrennter Kristallisation der einzelnen Molekülsorten [150]. Bei den vorgestellten Co-Kristallisaten  $(\text{M}_2\text{Cl}_{10})(\text{P}_4\text{S}_{10})_2$  stimmt die (kristallographisch ermittelte) Dichte im Rahmen des Fehlers allerdings mit der aus den Dichten der einzelnen Komponenten berechneten Gesamtdichte überein.

Der Übergang vom Co-Kristallisat zum Addukt ist freilich fließend, die Einteilung in gewisser Weise auch willkürlich. Bei dem  $\text{S}_8$  enthaltenden Co-Kristallisat  $(\text{WScI}_4)(\text{S}_8)$  wird beispielsweise ein relativ kurzer W- $\text{S}_8$ -Abstand von 3.19 Å beobachtet [216], der bereits auf eine stärkere intermolekulare Wechselwirkung hindeutet; umgekehrt werden in den  $\text{Ph}_3\text{PS-I}_2$ -Addukten [188], speziell bei  $(\text{I}_2)(\text{Ph}_3\text{PS})$ , für I-S-Bindungen schon recht lange I-S-Abstände von 2.75 Å gefunden.

Eine Bildung verschiedener polymorpher Formen, wie sie im Fall der Verbindung  $(\text{Ta}_2\text{Cl}_{10})(\text{P}_4\text{S}_{10})_2$  beobachtet wird, ist bei Molekülverbindungen nicht selten bzw. wird – zum Beispiel im Fall von pharmazeutischen Wirkstoffen – sogar gezielt zu erzeugen versucht [217].



## 5 WEITERE QUATERNÄRE VERBINDUNGEN

### 5.1 [TaCl<sub>4</sub>][PS<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>]

Ein P<sub>4</sub>S<sub>7</sub>-TaCl<sub>5</sub>-Addukt konnte durch Umsetzung der entsprechenden Edukte aus Lösung nicht dargestellt werden. Deshalb wurde überprüft, ob die Feststoffe  $\alpha$ -P<sub>4</sub>S<sub>7</sub> und Ta<sub>2</sub>Cl<sub>10</sub> bei erhöhten Temperaturen zur Reaktion gebracht werden können. Auch auf diesem Weg war keine Adduktverbindung darstellbar, allerdings wurden grüngelbe, plättchenförmige Kristalle des Tetrachlorotantal(V)- $\mu^2$ -dithio-dichlorophosphats [TaCl<sub>4</sub>][PS<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] erhalten.

#### 5.1.1 ERGEBNISSE DER EINKRISTALLSTRUKTURANALYSE

Die Verbindung [TaCl<sub>4</sub>][PS<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] kristallisiert orthorhombisch in der Raumgruppe *Pmmn* mit den Gitterparametern  $a = 7.544(3)$  Å,  $b = 8.311(3)$  Å,  $c = 8.670(3)$  Å;  $Z = 2$ . Bei der vorgenommenen und im Folgenden erläuterten Zuordnung der Atomsorten führte die Verfeinerung der Kristallstruktur zu den Gütewerten  $R_1 (F_o > 4 \sigma(F_o)) = 0.021$ ,  $wR_2 = 0.051$ ,  $Goof = 1.05$ . Details der Datensammlung sowie Ergebnisse der Strukturverfeinerung können den Tabellen A.1.72 bis A.1.75 im Anhang dieser Arbeit entnommen werden.

Die Verfeinerung der Kristallstruktur ergab, daß es sich um eine Molekülverbindung handelt. Die C<sub>2v</sub>-symmetrischen Moleküle enthalten neben Tantal Phosphor, Schwefel und Chlor. Tantal(V) liegt darin in verzerrt oktaedrischer Koordination vor, Phosphor(V) ist tetraedrisch von vier weiteren Nichtmetallatomen umgeben, Abbildung 5.1. Die Unterscheidung von Schwefel- und Chloratomen ist röntgenographisch nicht möglich, die Zuordnung der Atomsorten wurde deshalb anhand folgender Überlegungen vorgenommen: Die Darstellung der Verbindung erfolgte aus P<sub>4</sub>S<sub>7</sub> und Ta<sub>2</sub>Cl<sub>10</sub>, in denen TaCl<sub>6</sub>-Oktaeder- bzw. PS<sub>2</sub>- und PS<sub>4</sub>-Tetraederfragmente enthalten sind. Da die Ladungsneutralität der Moleküle gewährleistet sein muß, handelt es sich bei den vorhandenen acht zuzuordnenden Atomen um zwei Schwefelatome und sechs Chloratome, die Summenformel lautet TaP<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub>S<sub>2</sub>. Eine Mischbesetzung einzelner Atompositionen wird als chemisch nicht sinnvoll angesehen, weshalb also von den vier vorhandenen kristallographisch unabhängigen Lagen eine Lage mit Schwefel und drei mit Chlor besetzt sind. Bei den vier nicht-verbrückenden, an Tantal gebundenen Atomen handelt es sich um Chloratome, Schwefelatome besetzen entweder die verbrückenden Positionen zwischen Tantalatom und Phosphoratom oder die endständigen Positionen im Phosphortetraeder. Um nun zu entscheiden, welche dieser beiden Varianten vorliegt, wurde eine Analyse der Bindungslängen und -stärken nach Brese und O' Keefe [218] durchgeführt.

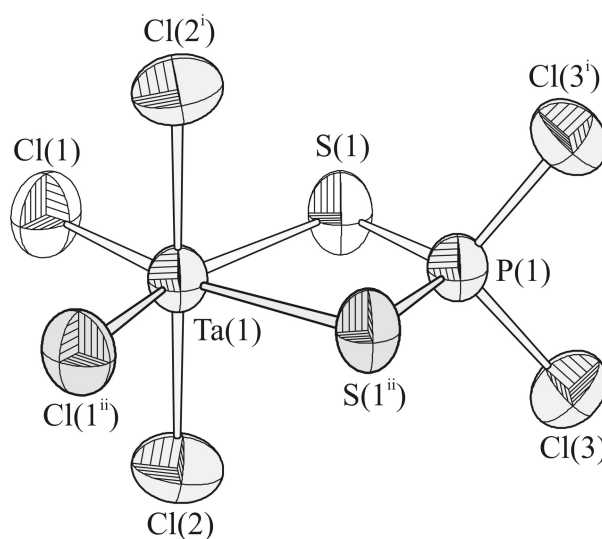
Dazu werden den in [218] aufgeführten Tabellen die  $R_{ij}$ -Werte (bond-valence parameter) für die entsprechenden Bindungen entnommen:  $R_{\text{Ta-S}} = 2.39$ ,  $R_{\text{Ta-P}} = 2.47$ ,  $R_{\text{Ta-Cl}} = 2.30$ ,  $R_{\text{P-Cl}} = 1.99$ ,  $R_{\text{P-S}}(a) = 2.11$  bzw.  $R_{\text{P-S}}(b) = 2.15$ . Mit Hilfe der Beziehung

$$V_i = \sum_j v_{ij} = \sum_j e^{\frac{R_{ij}-d_{ij}}{b}}$$

[Gleichung 5]

kann die Valenz  $V_i$  berechnet werden. Der empirische Parameter  $b$  beträgt etwa 0.37, die Abstände  $d_{ij}$  werden den jeweiligen Verfeinerungsergebnissen für beide Besetzungsvarianten entnommen.

Für die untersuchte Molekülverbindung ergeben sich für eine Besetzung der verbrückenden Position mit Schwefel und der endständigen Position mit Chlor sinnvolle Valenzwerte von  $V_S = 1.99$  für (a) bzw.  $V_S = 2.15$  für (b) und  $V_{\text{Cl}} = 0.97$  (Gütwerte der Kristallstrukturverfeinerung:  $R_1 (F_o > 4 \sigma(F_o)) = 0.021$ ,  $wR_2 = 0.051$ ,  $\text{GooF} = 1.05$ ). Im umgekehrten Fall werden weniger sinnvolle Werte von  $V_{\text{Cl}} = 1.48$  und  $V_S = 1.34$  für (a) bzw.  $V_S = 1.49$  für (b) erhalten (Gütwerte der Kristallstrukturverfeinerung:  $R_1 (F_o > 4 \sigma(F_o)) = 0.023$ ,  $wR_2 = 0.057$ ,  $\text{GooF} = 1.08$ ), weshalb letztere Variante ausgeschlossen und erstere Variante als die tatsächlich vorliegende Besetzung angesehen wird.



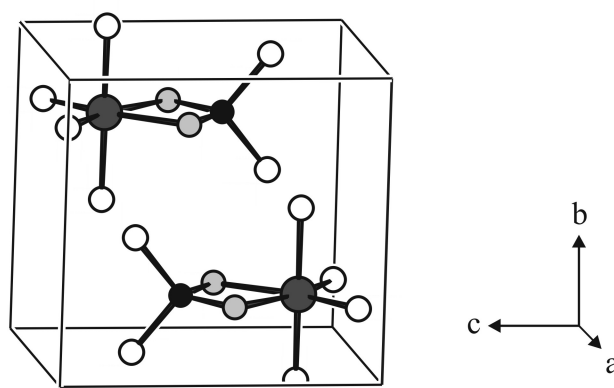
**Abbildung 5.1.** Ein Molekül  $[\text{TaCl}_4][\text{PS}_2\text{Cl}_2]$ . Die Schwingungsellipsoide umfassen 70 % der Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Atome. (i):  $1/4, 1/2-y, z$ ; (ii):  $1/2-x, 3/4, z$ .

Das Molekül ist also aus einem  $\text{PS}_2\text{Cl}_2$ -Tetraeder und einem  $\text{TaCl}_4\text{S}_2$ -Oktaeder aufgebaut, die über zwei gemeinsame Schwefelatome kantenverknüpft sind, und ist demzufolge als  $[\text{Cl}_{4/1}\text{TaS}_{2/2}][\text{S}_{2/2}\text{PCl}_{2/1}]$  zu formulieren. Diese  $[\text{TaCl}_4][\text{PS}_2\text{Cl}_2]$ -Moleküle setzen sich damit formal aus dem Kation  $\text{TaCl}_4^+$  und einem Dichlorodithiophosphat-Anion  $\text{PS}_2\text{Cl}_2^-$  zusammen. Ein solches Anion ist bereits mehrfach beschrieben worden und zum Beispiel in

$(Ph_4P)(PS_2Cl_2)$  [219],  $(MePh_3P)(PS_2Cl_2)$  [220],  $[(Et_2N)_3PCl][PS_2Cl_2]$  [221] oder  $(PyH)(PS_2Cl_2)$  [222] vorhanden.

Das Anion  $PS_2Cl_2^-$  in  $(MePh_3P)(PS_2Cl_2)$  [220] weist P-S-Bindungslängen von 1.95 bzw. 1.98 Å auf, der S-P-S-Bindungswinkel beträgt 114.4°. In der  $PS_2Cl_2$ -Einheit von  $[TaCl_4][PS_2Cl_2]$  werden P-S-Bindungslängen von 1.99 Å beobachtet, der S-P-S-Bindungswinkel liegt mit 108.2° näher am idealen Tetraederwinkel. Die P-Cl-Bindungen sind in  $(MePh_3P)(PS_2Cl_2)$  mit 2.01 bzw. 2.03 Å länger als die P-S-Bindungen; der Unterschied zwischen P-S- und P-Cl-Bindungslängen ist in  $[TaCl_4][PS_2Cl_2]$  dagegen deutlich geringer (P-Cl: 2.00 Å). Der Cl-P-Cl-Bindungswinkel beträgt in  $(MePh_3P)(PS_2Cl_2)$  103.5°, in  $TaCl_6PS_2$  102.6° und ist – wie nach der *VSEPR*-Theorie zu erwarten – etwas kleiner als der Bindungswinkel für die Schwefelatome.

Die Bindungen zwischen Tantal und Chlor sind mit 2.30 und 2.34 Å ähnlich lang wie die Ta-Cl-Bindungen in den in Kapitel 3 beschriebenen Addukten, jedoch sind die Bindungen zwischen Tantal und Schwefel mit 2.57 Å etwas kürzer als die Ta-S-Bindungen der Addukte; der S-Ta-S-Bindungswinkel beträgt 78.0°.



**Abbildung 5.2.** Projektion der Kristallstruktur von  $[TaCl_4][PS_2Cl_2]$  entlang  $[711]$  zur Verdeutlichung der Lage der Moleküle in der Elementarzelle. Ta: dunkelgrau; Cl: weiß; P: schwarz; S: hellgrau.

Die Lage der Moleküle in der Elementarzelle ist in Abbildung 5.2 dargestellt. Betrachtet man für mehrere Elementarzellen die  $[TaCl_4][PS_2Cl_2]$ -Molekülschwerpunkte, so stellt deren Anordnung im Kristall eine verzerrte Variante der kubisch-primitiven Packung dar. Die länglichen Moleküle sind in abwechselnder Orientierung innerhalb der Schichten parallel zu (001) gestapelt, wobei jeweils die Ta-P-Längsachse in Richtung  $[001]$  ausgerichtet ist. Chloratome des  $PS_2Cl_2$ -Tetraeders eines Moleküls und Chloratome des  $TaCl_4S_2$ -Oktaeders des darauffolgenden Moleküls weisen jeweils aufeinander zu, der kürzeste intermolekulare Abstand beträgt 3.56 Å zwischen Cl(1) und Cl(3).

---

[TaCl<sub>4</sub>][PS<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] wurde aus P<sub>4</sub>S<sub>7</sub> und Ta<sub>2</sub>Cl<sub>10</sub> erhalten. Vermutlich entsteht diese Verbindung neben anderen chlorierten Phosphor- bzw. Phosphorsulfidspezies, ähnlich wie bei der Reaktion zwischen Nb<sub>2</sub>Cl<sub>10</sub> und P<sub>4</sub>S<sub>3</sub>, siehe dazu auch [223]. Ta<sub>2</sub>Cl<sub>10</sub> fungiert damit im Fall von [TaCl<sub>4</sub>][PS<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] als Chlorierungsmittel. Die beschriebene Verbindung stellt vermutlich ein Intermediat auf dem Weg zu PSCl<sub>3</sub> oder PCl<sub>3</sub> und TaSCl<sub>3</sub> oder ähnlichen Tantalsulfidchloriden dar [224].

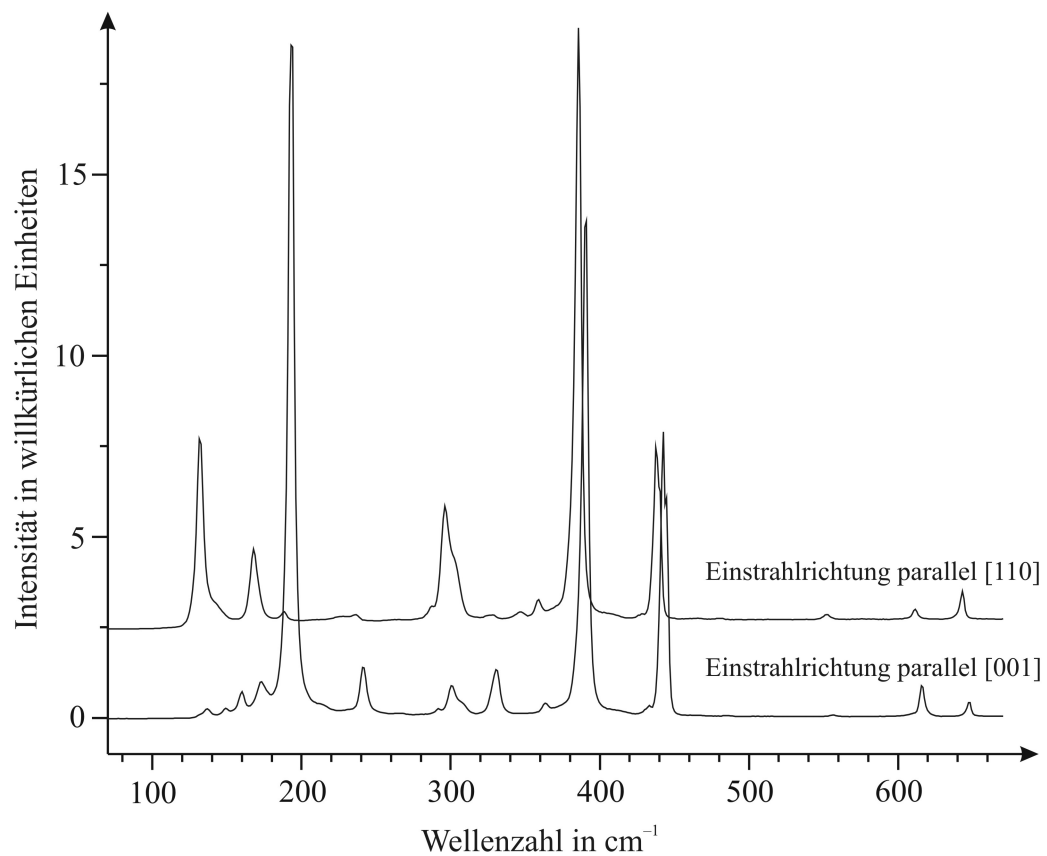
### 5.1.2 RAMANSPEKTROSKOPIE

Abbildung 5.3 zeigt das Ramanspektrum eines [TaCl<sub>4</sub>][PS<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>]-Kristalls in zwei verschiedenen Orientierungen zum Laserstrahl.

Für die Zuordnung einzelner Banden erscheint ein Vergleich mit Spektren verwandter Verbindungen sinnvoll. So sind beispielsweise in [220] die Schwingungsfrequenzen (Raman- und IR-Daten) von PS<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub><sup>-</sup> in (MePh<sub>3</sub>P)(PS<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) und deren Zuordnung (Punktgruppe C<sub>2v</sub>) angegeben.

Die P-S-Streckschwingungen von (MePh<sub>3</sub>P)(PS<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) werden bei 702 cm<sup>-1</sup> und 570 cm<sup>-1</sup> beobachtet. Im Ramanspektrum von [TaCl<sub>4</sub>][PS<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] wird die Bande mit der höchsten Wellenzahl, welche von der P-S-Streckschwingung stammt, bei 647 cm<sup>-1</sup> und also deutlich unterhalb der für PS<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub><sup>-</sup> ermittelten Bande beobachtet, was auch aufgrund der Ta-S-P-Verknüpfung und der damit deutlich längeren P-S-Bindungen zu erwarten ist.

Die Banden der P-Cl-Valenzschwingungen von (MePh<sub>3</sub>P)(PS<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) treten bei 414 cm<sup>-1</sup> und 384 cm<sup>-1</sup> auf. Deformationsschwingungen sind im Bereich niedrigerer Wellenzahlen anzutreffen ( $\delta$ (PS<sub>2</sub>): 247 cm<sup>-1</sup>,  $\delta$ (PSCl): 234 cm<sup>-1</sup>,  $\delta$ (PCl<sub>2</sub>): 159 cm<sup>-1</sup>). Geht man auch hier von einem strengen Zusammenhang zwischen der Länge einer Bindung und der Lage der Streckschwingungsbande im Spektrum aus, so wären die Banden der P-Cl-Valenzschwingungen für [PS<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] in [TaCl<sub>4</sub>][PS<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] bei etwas höheren Wellenzahlen als für PS<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub><sup>-</sup> in (MePh<sub>3</sub>P)(PS<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) zu erwarten. Eine Zuordnung wird hier allerdings durch das Auftreten von Ta-Cl- und Ta-S-Streckschwingungen im P-Cl-Streckschwingungsbereich zwischen etwa 350 und 450 cm<sup>-1</sup> erschwert. Vermutlich stammen die intensiven Banden bei 390 und 442 cm<sup>-1</sup> von ersteren.



**Abbildung 5.3.** Ramanspektren der Verbindung  $[\text{TaCl}_4][\text{PS}_2\text{Cl}_2]$ . Die Anregungswellenlänge betrug 633 nm. An einem Einkristall wurden Spektren bei verschiedenen Einstrahlrichtungen aufgenommen; hier sind zwei Spektren mit Orientierung des Laserstrahls parallel zu den kristallographischen Richtungen  $[110]$  bzw.  $[001]$  dargestellt.

## 5.2 [(TiCl<sub>2</sub>)(1,3-P<sub>2</sub>S<sub>8</sub>)]<sub>2</sub>

Verschiedene Adduktverbindungen von Titan(IV)-halogeniden sind in den vergangenen Jahren dargestellt und charakterisiert worden, so zum Beispiel (TiCl<sub>4</sub>)(Ph<sub>3</sub>P) [225] oder [(TiCl<sub>4</sub>)(S<sub>4</sub>N<sub>4</sub>)]<sub>2</sub> [51, 56], weshalb auch eine Adduktbildung von Phosphorsulfidkäfigen mit Titan-tetrachlorid möglich erschien. Entsprechende Experimente, Kapitel 2, führten allerdings nicht zu Adduktverbindungen, sondern bisher ausschließlich zu einer Phosphorsulfid-Titanchlorid-Verbindung mit Baugruppen, die auf eine Fragmentierung und Oxidation des Phosphorsulfidgerüsts schließen lassen. Die erhaltene Verbindung wird in Anlehnung an strukturell verwandte Verbindungen als [(TiCl<sub>2</sub>)(1,3-P<sub>2</sub>S<sub>8</sub>)]<sub>2</sub> bezeichnet.

### 5.2.1 ERGEBNISSE DER EINKRISTALLSTRUKTURANALYSE

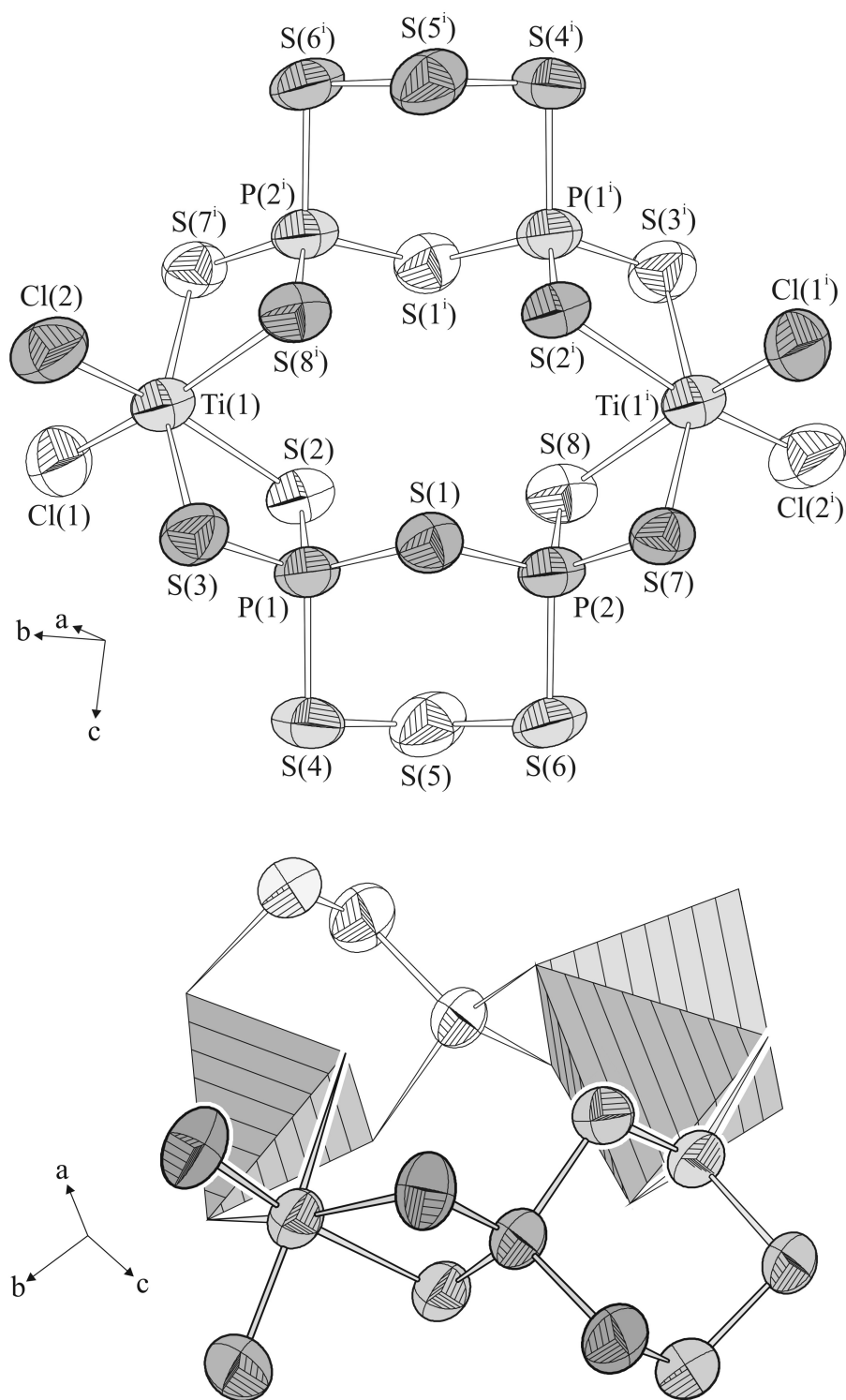
Die Einkristallstrukturbestimmung von aus der Reaktion von P<sub>4</sub>S<sub>10</sub> mit TiCl<sub>4</sub> erhaltenen roten Kristallen ergab, daß es sich dabei um eine Verbindung [(TiCl<sub>2</sub>)(1,3-P<sub>2</sub>S<sub>8</sub>)]<sub>2</sub> handelt, welche aus ringförmigen Molekülen der angegebenen Zusammensetzung besteht.

[(TiCl<sub>2</sub>)(1,3-P<sub>2</sub>S<sub>8</sub>)]<sub>2</sub> kristallisiert in der Raumgruppe *P* 2<sub>1</sub>/*n* mit den Gitterparametern *a* = 6.610(2) Å, *b* = 12.593(2) Å, *c* = 15.478(3) Å, β = 91.86(3)°; *Z* = 2. Die Gütewerte der Kristallstrukturverfeinerung betragen *R*<sub>1</sub> (*F*<sub>o</sub> > 4 σ(*F*<sub>o</sub>)) = 0.050, *wR*<sub>2</sub> = 0.145, *Goof* = 1.14.

Details der Einkristallstrukturanalyse sowie Ergebnisse der Kristallstrukturverfeinerung können den Tabellen A.1.76 bis A.1.79 entnommen werden. Auch hier stellte sich zunächst ähnlich wie bei der zuvor beschriebenen Verbindung [TaCl<sub>4</sub>][PS<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] die Frage nach der Zuordnung der Atomsorten Schwefel und Chlor, die aber hier bereits aufgrund von Analogien zu anderen Verbindungen mit vergleichbaren Strukturmotiven geklärt werden konnte:

Die [(TiCl<sub>2</sub>)(1,3-P<sub>2</sub>S<sub>8</sub>)]<sub>2</sub>-Moleküle sind C<sub>2h</sub>-symmetrisch und jeweils aus zwei P<sub>2</sub>S<sub>8</sub>-Einheiten und zwei TiCl<sub>2</sub>-Einheiten aufgebaut, die abwechselnd so miteinander verbunden sind, daß kantenverknüpfte TiCl<sub>2</sub>S<sub>4</sub>-Oktaeder und PS<sub>4</sub>-Tetraeder resultieren. Letztere sind jeweils über ein gemeinsames Schwefelatom (Eckenverknüpfung) sowie ein zusätzliches verbrückendes Schwefelatom untereinander verbunden, Abbildung 5.4.

Eine oktaedrische Koordination ist bei Ti(IV)-Verbindungen häufig anzutreffen; die Koordinationssphäre der Titanatome ist hier jedoch stark verzerrt, weil durch die Kantenverknüpfung von Tetraedern und Oktaedern ähnlich wie bei [TaCl<sub>4</sub>][PS<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] eine Verkleinerung der S-Ti-S-Bindungswinkel von den idealen 90° auf 79.6° bzw. 79.8° erzwungen wird. Infolge dessen beträgt der Cl-Ti-Cl-Bindungswinkel 95.3°; die Bindungswinkel an den drei Oktaederlängsachsen betragen 159.7° (S(3)-Ti(1)-S(7)), 166.9° (S(2)-Ti(1)-Cl(2)) und 166.4° (S(8)-Ti(1)-Cl(1)) und weichen damit stark von den idealen 180° ab.



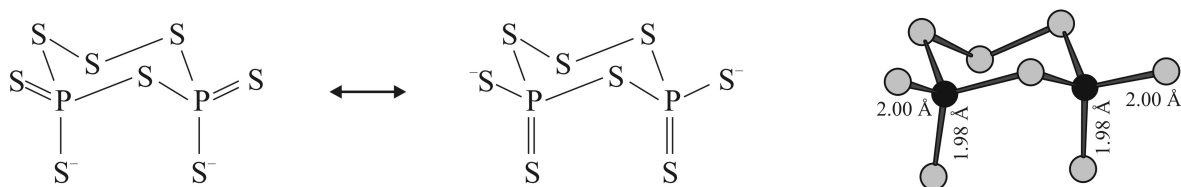
**Abbildung 5.4.** Ein Molekül  $[(\text{TiCl}_2)(1,3\text{-P}_2\text{S}_8)]_2$ . Die Schwingungsellipsoide umfassen 70 % der Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Atome. (i):  $-x, -y, -z$ .  
 Oben: Blick auf das ringförmige Molekül; unten: Molekül mit eingezeichneten Koordinationspolyedern (links  $\text{PS}_4$ -Tetraeder, rechts  $\text{TiCl}_2\text{S}_4$ -Oktaeder).

Die Ti-Cl-Bindungslängen liegen mit 2.22 bzw. 2.23 Å im Bereich der bei ähnlichen Verbindungen beobachteten Ti-Cl-Bindungslängen, vgl. zum Beispiel [(TiCl<sub>4</sub>)(POCl<sub>3</sub>)]<sub>2</sub> [226], [(TiCl<sub>4</sub>)(S<sub>4</sub>N<sub>4</sub>)]<sub>2</sub> [56], (Ti<sub>2</sub>Cl<sub>10</sub>)(S<sub>4</sub>N<sub>5</sub>) [227]. Ebenso sind die Ti-S-Abstände mit 2.46, 2.47 Å und 2.57 Å typisch und beispielsweise auch in den binären Verbindungen wie TiS zu finden [228].

Die P<sub>2</sub>S<sub>8</sub>-Einheiten können als Sechsringe mit Sesselkonformation aufgefaßt werden, die aus zwei Phosphoratomen und vier Schwefelatomen aufgebaut und an deren Phosphoratome jeweils zwei weitere Schwefelatome mit äquatorialer und axialer Ausrichtung gebunden sind. Ungewöhnlich erscheint vor allem die S-S-S-Gruppierung im Sechsring. Eine derartig aufgebaute P<sub>2</sub>S<sub>8</sub>-Einheit ist aber bereits beschrieben worden – als Anion 1,3-P<sub>2</sub>S<sub>8</sub><sup>2-</sup> in (PPh<sub>4</sub>)<sub>2</sub>[1,3-P<sub>2</sub>S<sub>8</sub>] [219]. Bekannt sind allerdings die Anionen 1,4-P<sub>2</sub>Ch<sub>8</sub><sup>2-</sup>, Ch = S, Se, in welchen Ch-Ch-Hanteln auftreten [107, 229 – 232]. Ketten aus drei (oder mehr) Schwefelatomen findet man aber auch in verschiedenen (Phosphor)polysulfiden [233].

Der Nachweis der S-S-S-Gruppierung mit spektroskopischen Mitteln war aufgrund von starker Lumineszenz der Verbindung und einem dadurch geringen Signal-Rausch-Verhältnis nicht möglich.

Nach [219] bzw. [230] und [231] sind im Anion 1,3-P<sub>2</sub>S<sub>8</sub><sup>2-</sup> die Bindungen zwischen den Phosphoratomen und den terminalen Schwefelatomen kürzer als die P-S-Bindungen innerhalb des Sechsrings, weshalb die in Abbildung 5.5 angegebenen Grenzformen zur Beschreibung der Bindungssituation dafür angebracht erscheinen [219].

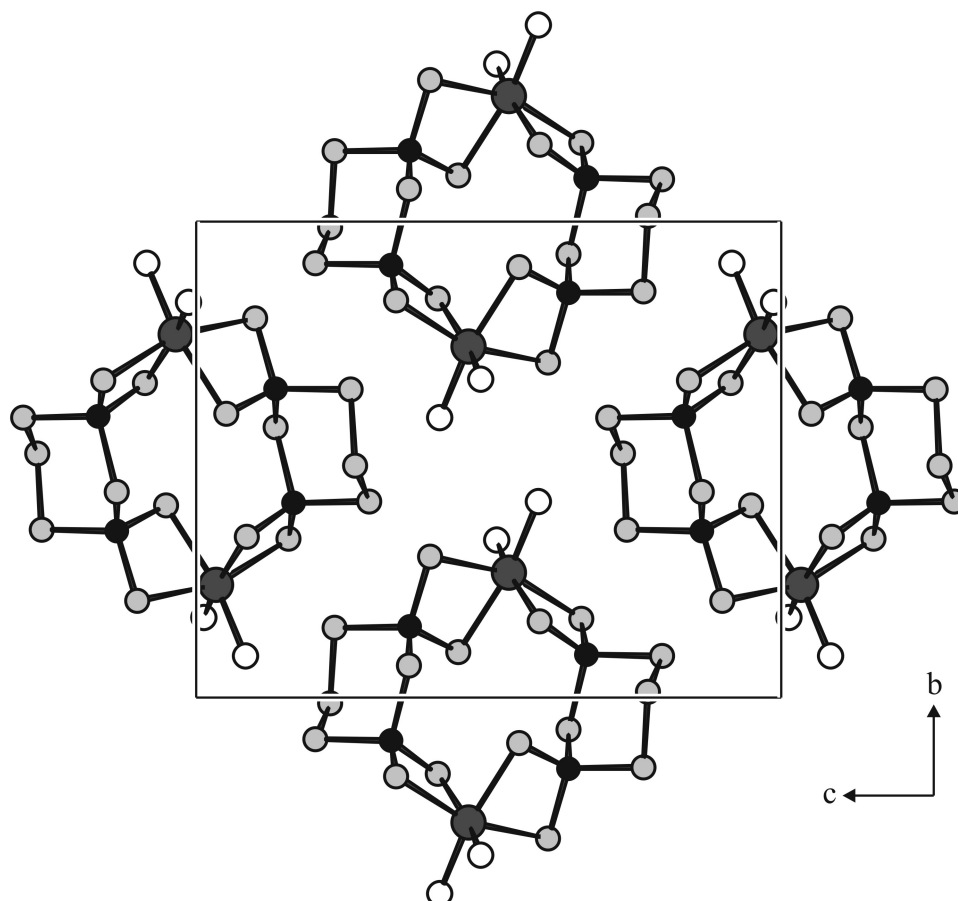


**Abbildung 5.5.** Links: Mesomere Grenzformen für das im Anion 1,3-P<sub>2</sub>S<sub>8</sub><sup>2-</sup> [219]. Rechts: Ausschnitt aus dem Molekül [(TiCl<sub>2</sub>)(1,3-P<sub>2</sub>S<sub>8</sub>)]<sub>2</sub>.

Außerdem sind die Bindungen zwischen den Phosphoratomen und den axialen terminalen Schwefelatomen geringfügig länger als zwischen den Phosphoratomen und den äquatorialen terminalen Schwefelatomen. Dies gilt auch für die entsprechenden Bindungen in [(TiCl<sub>2</sub>)(1,3-P<sub>2</sub>S<sub>8</sub>)]<sub>2</sub>. Die P-S-Bindungslängen im Ring betragen durchschnittlich 2.10 Å, die P-S<sub>axial</sub>-Bindungslänge beträgt durchschnittlich 2.00 Å, die P-S<sub>äquatorial</sub>-Bindungslänge durchschnittlich 1.98 Å. Die Abstände zwischen den Schwefelatomen im Ring liegen mit 2.05 bzw. 2.06 Å im Bereich typischer Schwefel-Schwefel-Einfachbindungen, wie diese zum Beispiel in α-S<sub>8</sub> und γ-S<sub>8</sub> zu finden sind [234 – 237].



Die Molekülringe liegen leicht schräg zur Ebene (100) und sind – betrachtet man die Molekülschwerpunkte – im Motiv der Packung des Wolfram-Strukturtyps angeordnet. Die kürzesten intermolekulare Abstände sind mit 3.36 Å zwischen den Atomen S(3) und S(6) bzw. mit 3.47 Å zwischen S(5) und Cl(1) zu finden. In Abbildung 5.6 ist die Projektion entlang [100] der Moleküle in der Kristallstruktur dargestellt.



**Abbildung 5.6.** Projektion der Kristallstruktur von  $[(\text{TiCl}_2)(1,3\text{-P}_2\text{S}_8)]_2$  entlang [100].  
Ti: dunkelgrau; Cl: weiß; P: schwarz; S: hellgrau.

---

Offenbar trat ähnlich wie bei der Bildung von  $[\text{TaCl}_4][\text{PS}_2\text{Cl}_2]$  auch im Fall von  $[(\text{TiCl}_2)(1,3\text{-P}_2\text{S}_8)]_2$  eine Spaltung des Phosphorsulfidkäfigs auf; in diesem Fall bildeten sich 1,3- $\text{P}_2\text{S}_8$ -Ringe. Neben  $[(\text{TiCl}_2)(1,3\text{-P}_2\text{S}_8)]_2$  entstanden zahlreiche weitere, zum Teil chlorierte Phosphorsulfidspezies; das  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum der Reaktionslösung deutet jedenfalls auf eine Vielzahl von vorhandenen Phosphorverbindungen hin.  $\text{TiCl}_4$  scheint damit zum einen deutlich reaktionsfreudiger gegenüber Phosphorsulfiden wie  $\text{P}_4\text{S}_{10}$  zu sein, zum anderen bildet es unter den gewählten Reaktionsbedingungen mit verschiedenen Phosphorsulfiden keine Addukte.

## 6 $\alpha$ -P<sub>4</sub>Se<sub>3</sub>Br<sub>2</sub>

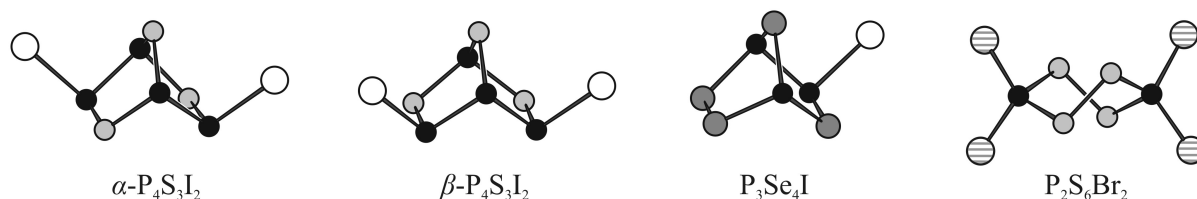
### 6.1 ÜBERBLICK PHOSPHORCHALKOGENIDHALOGENIDE

Alle bisher bekannten Verbindungen in den Systemen Phosphor-Chalkogen-Halogen sind aus kleinen, maximal zehn Atome enthaltenden Molekülen aufgebaut, Abbildung 6.1. Die meisten strukturell charakterisierten Phosphorchalkogenidhalogenide haben die allgemeine Zusammensetzung P<sub>4</sub>Ch<sub>3</sub>X<sub>2</sub> (Ch = S, Se; X = Cl, Br, I) und treten in einer sogenannten  $\alpha$ -Form und in einer zu dieser  $\alpha$ -Form konstitutionsisomeren  $\beta$ -Form auf.

Einkristallstrukturdaten von  $\alpha$ -P<sub>4</sub>Ch<sub>3</sub>I<sub>2</sub> und  $\beta$ -P<sub>4</sub>Ch<sub>3</sub>I<sub>2</sub> liegen bereits seit einigen Jahrzehnten vor [81, 84, 85, 87];  $\alpha$ -P<sub>4</sub>Ch<sub>3</sub>I<sub>2</sub> tritt in zwei kristallinen Polymorphen auf, die mit  $\alpha$ -P<sub>4</sub>Ch<sub>3</sub>I<sub>2</sub> und  $\alpha'$ -P<sub>4</sub>Ch<sub>3</sub>I<sub>2</sub> bezeichnet wurden [84]. Die Halogenide  $\alpha$ -P<sub>4</sub>Ch<sub>3</sub>X<sub>2</sub> bzw.  $\beta$ -P<sub>4</sub>Ch<sub>3</sub>X<sub>2</sub> mit Ch = S, Se und X = Cl, Br sind jeweils zu den entsprechenden Iodiden isomorph, wie NMR-spektroskopische Untersuchungen an Lösungen dieser Moleküle zeigten; Einkristallstrukturanalysen an diesen Verbindungen wurden bisher nicht durchgeführt.

Werden die Verbindungen P<sub>4</sub>Ch<sub>3</sub>X<sub>2</sub> über eine Halogenierung von P<sub>4</sub>Ch<sub>3</sub> dargestellt, bildet sich zunächst die  $\beta$ -Form, indem eine Bindung der P<sub>3</sub>-Basis gespalten und die freien Bindungsstellen der Phosphoratome mit Halogenatomen abgesättigt werden.  $\beta$ -P<sub>4</sub>Ch<sub>3</sub>X<sub>2</sub> [59 – 61, 80] lagert sich relativ schnell in  $\alpha$ -P<sub>4</sub>Ch<sub>3</sub>X<sub>2</sub> [3, 79 – 82, 84, 86, 88] um.

Das Gerüst der  $\alpha$ -Form von P<sub>4</sub>Ch<sub>3</sub>X<sub>2</sub> kann formal aus der Struktur des  $\alpha$ -P<sub>4</sub>Ch<sub>4</sub> (vgl.  $\alpha$ -P<sub>4</sub>S<sub>4</sub>) erhalten werden, indem ein Schwefelatom entfernt wird und die beiden vormals daran gebundenen Phosphoratome Bindungen zu Halogenatomen eingehen. Die umgekehrte Bildung des  $\alpha$ -P<sub>4</sub>S<sub>4</sub>-Käfigs aus einem  $\alpha$ -P<sub>4</sub>S<sub>3</sub>I<sub>2</sub>-Gerüst erfolgt bei der Synthese von  $\alpha$ -P<sub>4</sub>S<sub>4</sub> aus  $\alpha$ -P<sub>4</sub>S<sub>3</sub>I<sub>2</sub> und [(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Sn]<sub>2</sub>S, siehe Kapitel 2.



**Abbildung 6.1.** Eine Auswahl röntgenographisch charakterisierter Phosphorchalkogenidhalogenide. Die terminalen Atompositionen in P<sub>2</sub>S<sub>6</sub>Br<sub>2</sub> sind jeweils zur Hälfte mit Schwefel und Brom besetzt. P: schwarz; S: hellgrau; Se: dunkelgrau; Halogen: weiß.

Daneben sind strukturell ähnliche Verbindungen der Summenformel P<sub>3</sub>Ch<sub>4</sub>X bekannt [72, 79, 238], allerdings konnte bislang nur von P<sub>3</sub>Se<sub>4</sub>I die Kristallstruktur bestimmt werden [238]. Die P<sub>3</sub>Ch<sub>4</sub>X-Molekülstruktur lässt sich formal von  $\alpha$ - oder  $\beta$ -P<sub>4</sub>Ch<sub>3</sub>X<sub>2</sub> ableiten, indem eine PX-Gruppe durch ein Chalkogenatom ersetzt wird.

Auch das Phosphorthiobromid  $P_2S_6Br_2$  [239, 240] soll an dieser Stelle erwähnt werden. Der Aufbau der  $P_2S_6Br_2$ -Moleküle ähnelt dem des in Kapitel 5 erwähnten Anions  $1,4-P_2S_8^{2-}$ , allerdings nehmen die  $P_2S_6Br_2$ -Moleküle eine Twistkonformation ein. Zwei der terminalen Atompositionen werden von Schwefelatomen, zwei von Bromatomen besetzt.  $P_2S_6Br_2$  ist das einzige bekannte Phosphorchalkogenidhalogenid der Zusammensetzung  $P_2Ch_6X_2$ .

Auch die Chalkogenophosphoryltrihalogenide  $PChX_3$  ( $Ch = O, S$ ;  $X = Cl, Br$ ) wurden mittels Einkristallstrukturanalyse charakterisiert. Neben diesen aus tetraedrischen Molekülen aufgebauten Verbindungen existieren weitere Monophosphorchalkogenidhalogenide, die allerdings deutlich weniger stabil sind, wie zum Beispiel das bisher nur in Lösung nachgewiesene  $PChX$ .

Darüber hinaus sind Moleküle der Zusammensetzung  $P_6SI_2$  und  $P_5S_2I$  in Lösung beobachtet worden [241], die sich von  $P_7I_3$  durch Substitution einer PI-Gruppe mit einem Schwefelatom bzw. umgekehrt von  $P_4S_3$  durch Substitution eines Schwefelatoms mit einer PI-Gruppe ableiten lassen.

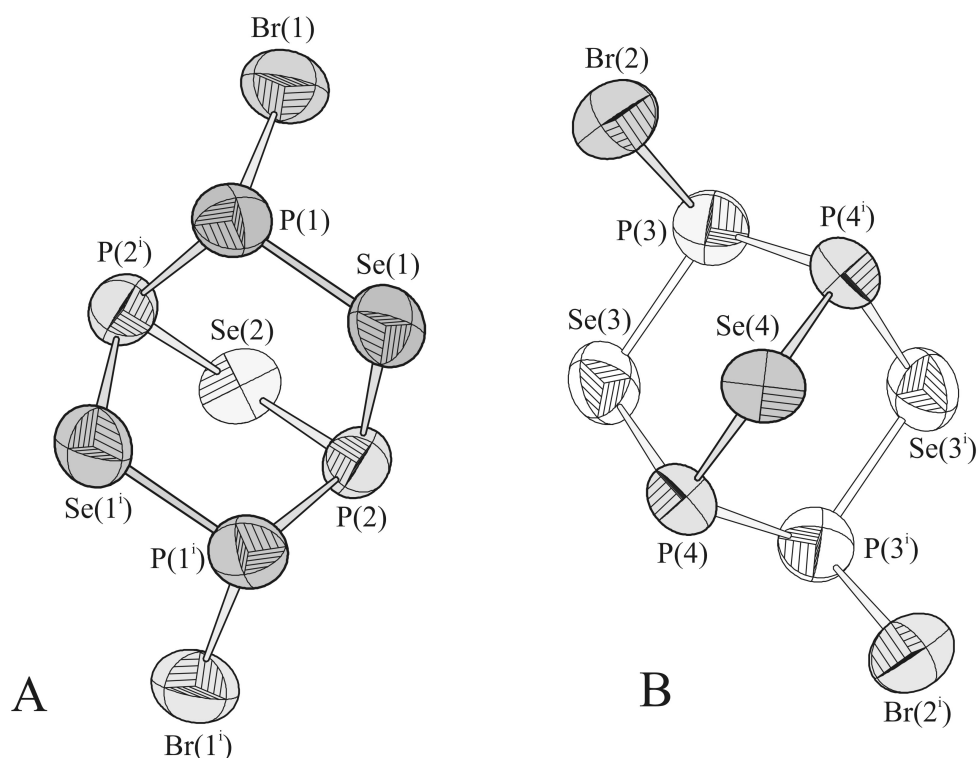
## 6.2 TETRAPHOSPHORTRISELENODIBROMID $\alpha$ - $P_4Se_3Br_2$

### 6.2.1 ERGEBNISSE DER EINKRISTALLSTRUKTURANALYSE

Die bei der Darstellung von verschiedenen Phosphorchalkogenidhalogeniden, Kapitel 2, erhaltene Verbindung  $P_4Se_3Br_2$  kristallisiert monoklin in der Raumgruppe  $C2/c$ , die Gitterparameter betragen  $a = 12.724(3) \text{ \AA}$ ,  $b = 14.732(3) \text{ \AA}$ ,  $c = 12.553(3) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 116.60(3)^\circ$ ;  $Z = 8$ . Die Kristallstrukturverfeinerung führte zu Gütewerten von  $R_1 (F_o > 4 \sigma(F_o)) = 0.041$ ,  $wR_2 = 0.097$ ,  $GooF = 0.92$  (Tabellen A.1.80 bis A.1.83).

Die Verbindung ist aus Molekülen der Zusammensetzung  $P_4Se_3Br_2$  aufgebaut, welche die Punktgruppensymmetrie  $C_2$  aufweisen. Zwei Phosphor-Hanteln und zwei Selenatome sind darin zu einem dachförmigen Sechsring verbunden, der durch ein weiteres, an die Phosphoratome in 1- und 4-Position gebundenes Selenatom überbrückt wird; dadurch entsteht ein norbornananaloges  $P_4Se_3$ -Gerüst. Die verbleibenden unverbrückten Phosphoratome sind an Bromatome gebunden, Abbildung 6.2. Damit sind die erhaltenen  $P_4Se_3Br_2$ -Moleküle chiral und strukturell isomorph zu den eingangs erwähnten  $\alpha$ - $P_4Ch_3I_2$ -Molekülen, weshalb die hier vorgestellte Verbindung mit  $\alpha$ - $P_4Se_3Br_2$  bezeichnet wird.

Die verwandte Struktur des *catena*- $P_4Se_4$  [17], Abbildung 1.1, kann von der  $P_4Se_3Br_2$ -Struktur abgeleitet werden, indem anstelle der Bromatome terminale Selenatome eingefügt und die Moleküle über diese Selenatome zu unendlichen Ketten verknüpft werden.

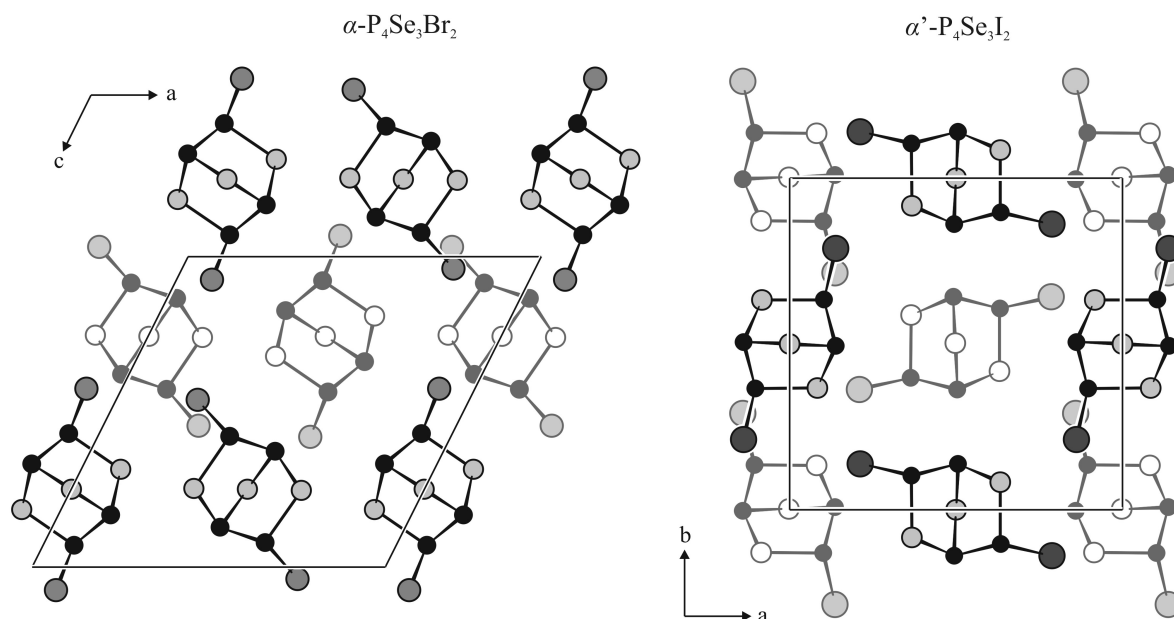


**Abbildung 6.2.** Kristallographisch verschiedene Moleküle A und B in  $\alpha$ - $\text{P}_4\text{Se}_3\text{Br}_2$  und ihre Lage relativ zueinander in der Kristallstruktur. Die Schwingungsellipsoide umfassen 70 % der Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Atome. (i):  $-x, y, 1/2-z$ .

Die P-P-, P-Se- bzw. P-Br-Bindungslängen betragen durchschnittlich 2.21 Å, 2.27 Å bzw. 2.27 Å, liegen also im Bereich typischer Bindungslängen für die genannten Bindungen. Die intramolekularen Abstände zwischen den Atomen P(1) und Se(1) bzw. P(3) und Se(3), Abbildung 6.2, sind mit 3.22 bzw. 3.24 Å recht kurz im Vergleich zu den van der Waals-Radien der Atome (P: 1.90 Å; Se: 2.00 Å). Blachnik et al. [84] beobachteten solche kurzen Abstände bei  $\alpha'$ - $\text{P}_4\text{Se}_3\text{I}_2$  und vermuteten, daß diese leichte Gerüstdeformation zu einer zusätzlichen stabilisierenden  $\text{P}\cdots\text{Se}$ -Wechselwirkung führt.

In der zentrosymmetrischen Kristallstruktur von  $\alpha$ - $\text{P}_4\text{Se}_3\text{Br}_2$  liegen zwei kristallographisch unabhängige Moleküle vor, die hier mit A und B bezeichnet sind und von denen notwendigerweise jeweils beide Enantiomere vorhanden sind. Die Moleküle sind entlang [010] so übereinander gestapelt, daß die verbrückenden Selenatome Se(2) und Se(4) der Moleküle A und B abwechselnd aufeinander zu und voneinander weg orientiert sind und die Bromatome der aufeinander folgenden Moleküle nicht direkt übereinander zu liegen kommen. Die kürzesten intermolekularen Abstände zwischen den Atomen sind mit 3.62 Å zwischen Br(1) und Se(3), sowie mit 3.67 Å zwischen P(2) und Se(3) zu finden. Die Molekülstapel bilden eine pseudo-hexagonale „Stabpackung“, wie sie unter anderem auch typisch für lineare

Polymermoleküle ist, Abbildung 6.3. In  $\alpha'$ - $\text{P}_4\text{Se}_3\text{I}_2$  sind die Moleküle in ähnlicher Weise gestapelt, dort wird jedoch eine tetragonale „Stabpackung“ ausgebildet.



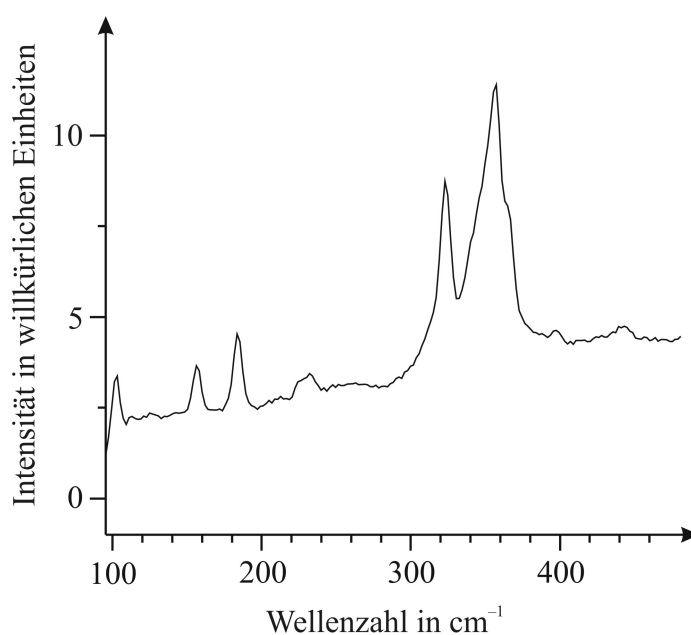
**Abbildung 6.3.** Links: Projektion der Elementarzelle von  $\alpha\text{-P}_4\text{Se}_3\text{Br}_2$  entlang [010]. Rechts: Projektion der Elementarzelle von  $\alpha'\text{-P}_4\text{Se}_3\text{I}_2$  [84] entlang [001]. Für eine übersichtlichere Darstellung wurde nur die Hälfte der in der Elementarzelle befindlichen Moleküle eingezeichnet und tiefer liegende Moleküle heller dargestellt. Die übereinander liegenden Moleküle bilden Stapel, welche ein pseudo-hexagonales Muster (links) bzw. ein tetragonales Muster (rechts) bilden. P: schwarz; Se: hellgrau; Br: mittelgrau; I: dunkelgrau.

Vor einigen Jahren im Arbeitskreis *Blachnik* durchgeführte Röntgenbeugungsexperimente an pulverförmigen Proben deuteten darauf hin, daß durch die (formale) Substitution der Chalkogenatome in  $\text{P}_4\text{Ch}_3\text{X}_2$  isotype Verbindungen erhalten werden [3, 84, 88]. Zum Beispiel wird in  $\beta\text{-P}_4\text{S}_3\text{I}_2$  [87] und  $\beta\text{-P}_4\text{Se}_3\text{I}_2$  [85] die gleiche Molekülpackung realisiert, und dies wird auch für  $\alpha\text{-P}_4\text{S}_3\text{Cl}_2$  und  $\alpha\text{-P}_4\text{Se}_3\text{Cl}_2$  bzw.  $\alpha\text{-P}_4\text{S}_3\text{Br}_2$  und  $\alpha\text{-P}_4\text{Se}_3\text{Br}_2$  erwartet. Für die verschiedenen  $\text{P}_4\text{Ch}_3\text{X}_2$ -Halogenide mit gleichem Chalkogen wurde dagegen vermutet, daß die Moleküle dagegen aufgrund der Größenunterschiede, die sich bei den terminal gebundenen Halogenatomen stärker auswirken, unterschiedlich angeordnet sind, damit eine hohe Packungsdichte erreicht wird.

Für “ $\alpha\text{-P}_4\text{Se}_3\text{Br}_2$ ” wurden bereits in [3] Gitterparameter von  $a = 16.29 \text{ \AA}$ ,  $b = 6.21 \text{ \AA}$ ,  $c = 13.65 \text{ \AA}$ ,  $\beta = 105.17^\circ$  angegeben, die aus Röntgenbeugungsdaten einer pulverförmigen Probe berechnet wurden. Diese stimmen nicht mit den Gitterparametern der hier vorgestellten Verbindung überein und lassen sich auch nicht zu diesen in Beziehung setzen. Möglicherweise existieren – ähnlich wie bei  $\alpha\text{-P}_4\text{S}_3\text{I}_2$  und  $\alpha'\text{-P}_4\text{S}_3\text{I}_2$  – zwei oder mehr aus  $\alpha\text{-P}_4\text{Se}_3\text{Br}_2$ -Molekülen aufgebaute Polymorphe.

## 6.2.2 RAMANSPEKTROSKOPIE

Das Ramanspektrum von  $\alpha$ -P<sub>4</sub>Se<sub>3</sub>Br<sub>2</sub> (Abbildung 6.4) weist wie zu erwarten eine große Ähnlichkeit mit dem Ramanspektrum von  $\alpha'$ -P<sub>4</sub>Se<sub>3</sub>I<sub>2</sub> auf, vgl. [242] bzw. Tabelle A.3.8 im Anhang. Ramanbanden treten im Bereich von etwa 100 bis 450 cm<sup>-1</sup> auf. Aufgrund der höheren Kraftkonstanten für die Bindungen sind die Phosphor-Halogen-Valenzschwingungsmoden der  $\alpha$ -P<sub>4</sub>Se<sub>3</sub>Br<sub>2</sub>-Moleküle bei etwas höheren Wellenzahlen zu finden als bei  $\alpha'$ -P<sub>4</sub>Se<sub>3</sub>I<sub>2</sub>. Die größte Verschiebung zeigt dabei die Bande bei 323 cm<sup>-1</sup>; diese tritt im  $\alpha'$ -P<sub>4</sub>Se<sub>3</sub>I<sub>2</sub>-Spektrum bei 308 cm<sup>-1</sup> auf.



**Abbildung 6.4.** Ramanspektrum von  $\alpha$ -P<sub>4</sub>Se<sub>3</sub>Br<sub>2</sub>. Die Anregungswellenlänge betrug 488 nm.

## 7 P<sub>4</sub>S<sub>9</sub>

Im Zuge der Darstellung von Phosphorsulfiden für die Umsetzung mit Metallhalogeniden wurde unter anderem auch P<sub>4</sub>S<sub>9</sub> synthetisiert. Dabei wurde stets eine Phase erhalten, deren Pulverdiffraktogramm von den aus Literaturdaten berechneten Pulverdiffraktogrammen abweicht und mit einer Elementarzelle von etwa  $a = 8.6 \text{ \AA}$ ,  $b = 24.3 \text{ \AA}$ ,  $c = 13.0 \text{ \AA}$ ,  $\beta = 106.1^\circ$  indiziert werden kann. Röntgenographische Untersuchungen an der dargestellten Verbindung ergaben, daß in den verschieden stark geordneten Kristallen Packungen von  $\alpha$ -P<sub>4</sub>S<sub>9</sub>-Käfigen vorliegen, vgl. [11], die Überstrukturvarianten des bereits bekannten P<sub>4</sub>S<sub>9</sub>-III darstellen.

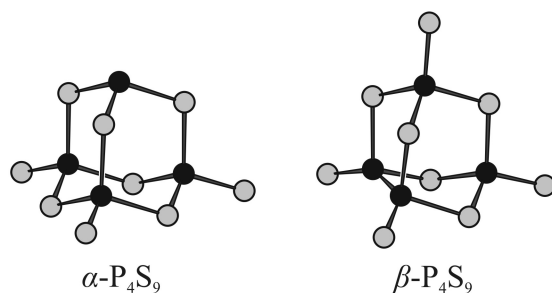
### 7.1 BEKANNTE P<sub>4</sub>S<sub>9</sub>-MODIFIKATIONEN

In der Literatur werden drei P<sub>4</sub>S<sub>9</sub>-Modifikationen angegeben. Das sogenannte P<sub>4</sub>S<sub>9</sub>-I wurde bisher nicht näher charakterisiert, ist vermutlich fehlgeordnet [66, 78, 243] und besitzt nach [66] eine von P<sub>4</sub>S<sub>8.5</sub> bis P<sub>4</sub>S<sub>9</sub> reichende Phasenbreite. P<sub>4</sub>S<sub>9</sub>-II kristallisiert kubisch, die Kristallstruktur wurde 1969 von *Hilmer* aufgeklärt [243]. 1990 wurde von *Wolf* et al. außerdem das sogenannte P<sub>4</sub>S<sub>9</sub>-III beschrieben, welches monoklin kristallisiert [78].

Darstellung und Umwandlung der Formen ineinander wurden ebenfalls untersucht, sind allerdings noch nicht vollständig verstanden. P<sub>4</sub>S<sub>9</sub>-III konnte bisher nur über die Umsetzung von P<sub>4</sub>S<sub>10</sub> mit *i*-Propanol im molaren Verhältnis von 1 : 4 aus Dichlorbenzol dargestellt werden [78]. Durch kurzes Aufschmelzen dieser Phase erhält man zunächst P<sub>4</sub>S<sub>9</sub>-II, bei längerem Aufschmelzen (oder durch Umkristallisieren aus CS<sub>2</sub>) wandelt sich dieses in P<sub>4</sub>S<sub>9</sub>-I um [66, 78]. Umgekehrt können aus diesem wiederum P<sub>4</sub>S<sub>9</sub>-II durch Umkristallisieren aus  $\alpha$ -Bromnaphthalin und P<sub>4</sub>S<sub>9</sub>-III durch Umkristallisieren aus CS<sub>2</sub> (mit Impfkristallen!) gewonnen werden. Erstaunlicherweise läßt sich P<sub>4</sub>S<sub>9</sub>-III außerdem in CS<sub>2</sub> umkristallisieren.

Da die Kristallisation von P<sub>4</sub>S<sub>9</sub> aus Lösung in Form von P<sub>4</sub>S<sub>9</sub>-II nur aus  $\alpha$ -Bromnaphthalin erreicht werden kann, hat das Lösungsmittel also offenbar einen großen Einfluß auf die Keimbildung, vermutlich, indem Wechselwirkungen zwischen den Molekülen von P<sub>4</sub>S<sub>9</sub> und  $\alpha$ -Bromnaphthalin bestehen, die einen Aufbau des Kristalls in der bei P<sub>4</sub>S<sub>9</sub>-II vorgefundenen Weise begünstigen.

Alle drei Phasen bestehen aus einzelnen  $\alpha$ -P<sub>4</sub>S<sub>9</sub>-Molekülen [11], die ein Adamantangerüst besitzen, und sich von P<sub>4</sub>S<sub>10</sub> durch Abstraktion eines terminalen Schwefelatoms ableiten und auch auf diese Weise darstellen lassen. Die C<sub>3v</sub>-Symmetrie dieses Käfigs bleibt in P<sub>4</sub>S<sub>9</sub>-II und annähernd auch in P<sub>4</sub>S<sub>9</sub>-III erhalten.



**Abbildung 7.1.** Konstitution des  $\alpha\text{-P}_4\text{S}_9$ - (links) und des  $\beta\text{-P}_4\text{S}_9$ -Käfigs (rechts).

Der  $\beta\text{-P}_4\text{S}_9$ -Käfig – ein  $\beta\text{-P}_4\text{S}_5$ -Gerüst mit zusätzlichen terminalen Schwefelatomen an jedem Phosphoratom – wurde dagegen bisher nicht in kristalliner Form erhalten, sondern nur in geringer Konzentration in  $\text{P}_4\text{S}_x$ -Lösungen ( $x = 7$  bis 10) vorgefunden.

## 7.2 EIGENE UNTERSUCHUNGEN ZU $\text{P}_4\text{S}_9$

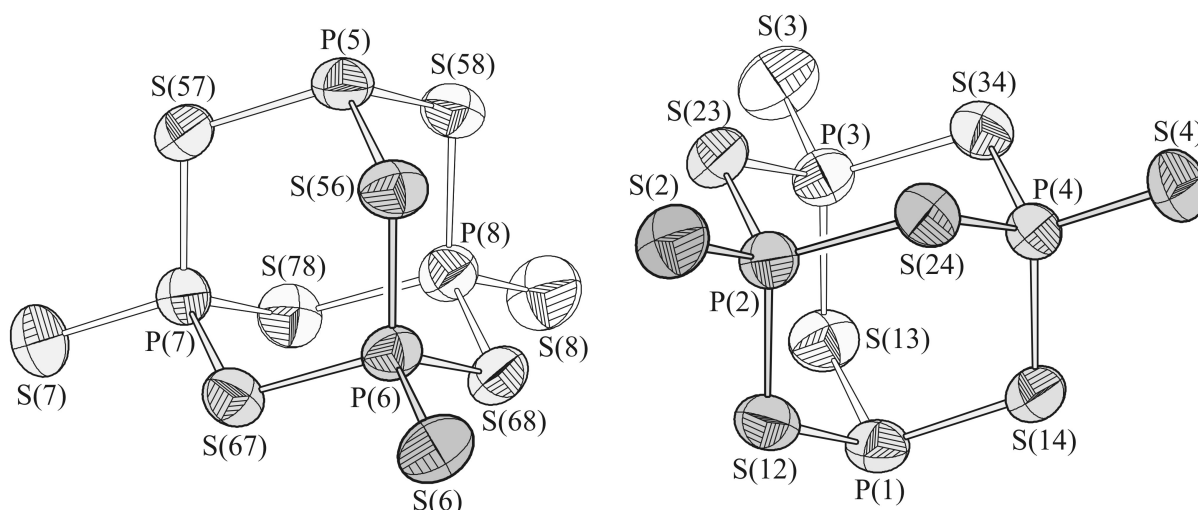
### 7.2.1 ERGEBNISSE DER EINKRISTALLSTRUKTURANALYSE

An mehreren Kristallen, die wie in Kapitel 2 beschrieben auf verschiedenen Darstellungswegen anfielen, wurden Einkristallstrukturanalysen durchgeführt. Dabei wurden eine Substruktur- sowie eine Überstrukturvariante für die Ausordnung der Moleküle gefunden. Zunächst soll die ermittelte Substruktur vorgestellt werden. Anschließend wird die Überstruktur am Beispiel eines untersuchten Kristalls diskutiert, der zudem eine eindimensionale Fehlordnung aufwies.

Die hier vorgestellte  $\text{P}_4\text{S}_9$ -Phase kristallisiert monoklin in der Raumgruppe  $P 2_1/n$  mit den Gitterparametern  $a = 8.626(2) \text{ \AA}$ ,  $b = 24.342(5) \text{ \AA}$ ,  $c = 13.036(3) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 106.19(3)^\circ$  für die Subzelle. Lösung und Verfeinerung der Kristallstruktur führten zu folgenden Gütewerten:  $R_1 (F_o > 4 \sigma(F_o)) = 0.030$ ,  $wR_2 = 0.059$ ,  $Goof = 0.91$ , Tabelle A.1.84. In den Tabellen A.1.85 und A.1.86 im Anhang sind Lage- und Auslenkungsparameter der Atome aufgeführt, die Tabelle A.1.87 beinhaltet ausgewählte Atomabstände in der hier vorgestellten  $\text{P}_4\text{S}_9$ -Phase.

In der Kristallstruktur dieser Modifikation liegen Moleküle von  $\alpha\text{-P}_4\text{S}_9$  vor, siehe oben, wobei in der Elementarzelle der Substrukturvariante zwei kristallographisch unabhängige Moleküle existieren, Abbildung 7.2. Die Abstände zwischen Phosphoratom und terminalen bzw. verbrückenden Schwefelatomen sind in beiden Molekülen im Rahmen der Standardabweichung gleich groß und unterschieden sich kaum von den für  $\text{P}_4\text{S}_9\text{-II}$  bzw.  $\text{P}_4\text{S}_9\text{-III}$  ermittelten. Ähnlich verhält es sich mit den per Einkristallstrukturbestimmung erhaltenen Bindungswinkeln in den  $\text{P}_4\text{S}_9$ -Molekülen. Die Abweichungen von der idealen  $C_{3v}$ -Symmetrie sind gering.



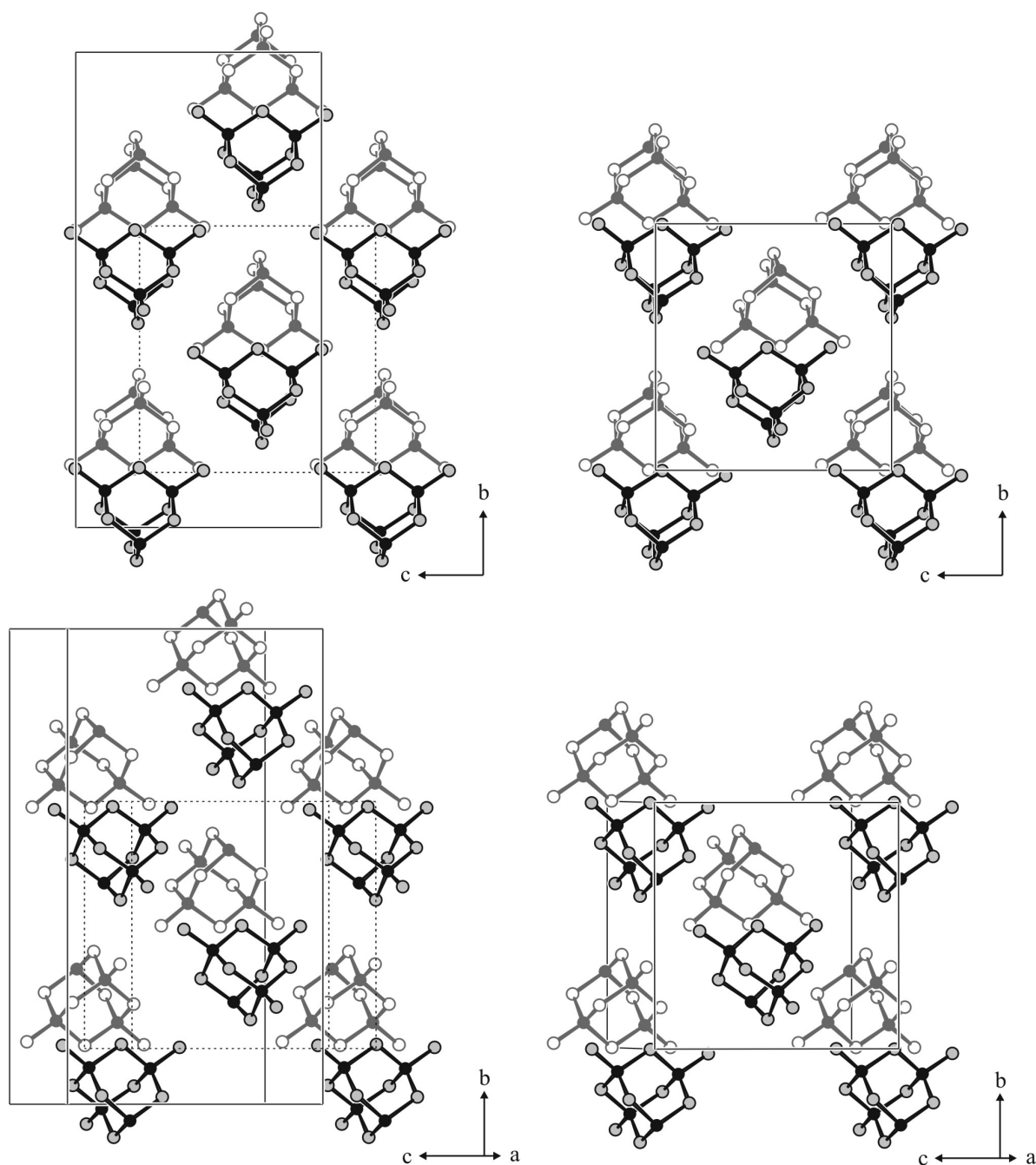


**Abbildung 7.2.** Die kristallographisch unabhängigen Moleküle in der hier vorgestellten Variante von  $P_4S_9$  und ihre Lage zueinander. Die Schwingungsellipsoide umfassen 70 % der Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Atome.

Die Bindungen P(4)-S(4) und P(7)-S(7) sind geringfügig länger als die anderen vier Bindungen zwischen Phosphor- und terminalen Schwefelatomen. S(4) und S(7) weisen außerdem die kürzesten Abstände zu den benachbarten Molekülen auf (S(7)···S(14) 3.42 Å; P(1)···S(4) 3.51 Å; P(5)···S(7) 3.52 Å). In  $P_4S_9$ -III sind ähnliche intermolekulare Atomabstände zwischen dem dreifach an Schwefel gebundenen Phosphoratom und terminalen Schwefelatomen der angrenzenden Moleküle zu finden.

In [66] wird für  $P_4S_9$ -I eine Phasenbreite von etwa  $P_4S_{8.5}$  bis  $P_4S_9$  angegeben, d. h. im schwefelärmeren Bereich läge ein kleiner Teil der Moleküle als  $\alpha$ - $P_4S_8$  mit nur zwei terminalen Schwefelatomen vor. Eine Unterbesetzung der terminalen Schwefelatome konnte für die hier vorgestellte Variante nicht gefunden werden – die Schwingungsellipsoide dieser Atome zeigten keine Auffälligkeiten und die Besetzungsverfeinerung ergab in allen Fällen, daß die Positionen aller terminalen Schwefelatome zu 100 % besetzt sind.

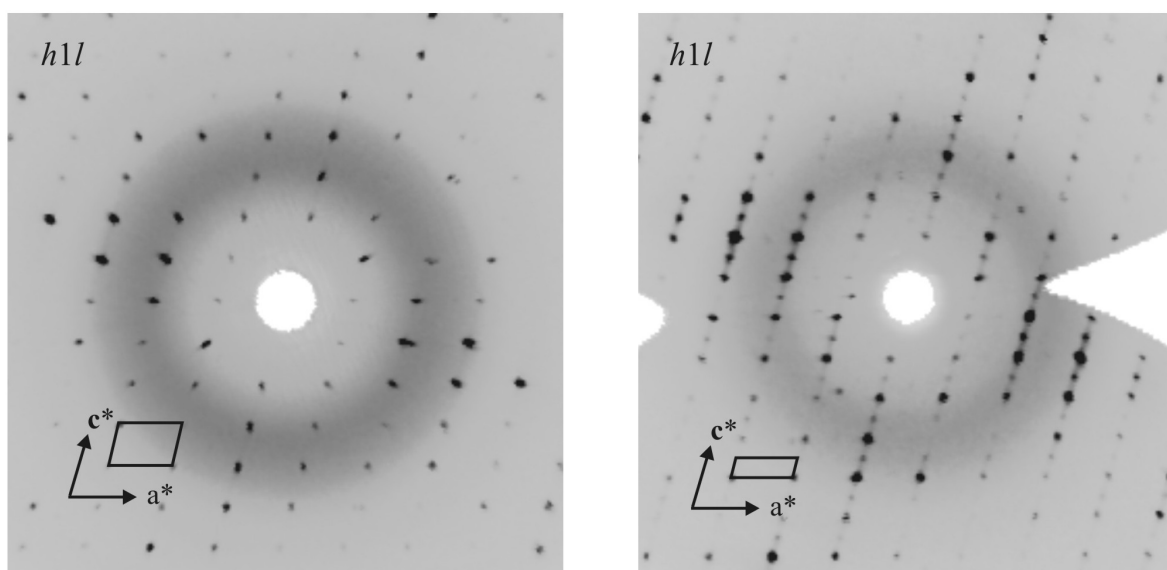
Die Anordnung der Moleküle in den untersuchten  $P_4S_9$ -Kristallen kann vereinfacht als stark verzerrte kubisch-dichteste Packung aufgefaßt werden, betrachtet man die Schwerpunkte der Moleküle. Die in der Substruktur realisierte Molekülausordnung stellt bereits eine Überstrukturvariante von  $P_4S_9$ -III dar, Abbildung 7.3. Dabei muß die Achse *b* der Elementarzelle von  $P_4S_9$ -III verdoppelt werden; die in Richtung *b* übereinander liegenden Moleküle sind dann über die  $2_1$ -Schraubung ineinander überführbar. Der Raumgruppentyp bleibt gleich und die Symmetrieelemente werden ausgedünnt, es handelt sich also formal um einen Symmetrieabstieg vom Typ *i*2.



**Abbildung 7.3.** Projektion der Kristallstrukturen der hier vorgestellten  $P_4S_9$ -Variante (Substruktur, links) und von  $P_4S_9$ -III (rechts) entlang  $[100]$  (oben) und entlang  $[601]$  bzw.  $[800]$  (unten). Weiter hinten liegende Moleküle sind heller dargestellt. Links ist die Lage der Elementarzelle von  $P_4S_9$ -III mit durchbrochenen Linien angedeutet. P: schwarz; S: hellgrau.

Wie bereits angedeutet existieren weitere Überstrukturvarianten. Die Anordnung einer Schicht von Molekülen in der  $ab$ -Ebene hat beispielsweise zwar eine Auswirkung auf die Anordnung der Molekülschwerpunkte in der nächsten Schicht sowie auf die Anordnung der beiden terminalen Schwefelatome dieser Moleküle in  $c$ -Richtung, aber keinen Einfluß auf die Ausrichtung des dritten terminalen Schwefelatoms. Dies kann anhand der Abbildungen 7.3

und 7.6 nachvollzogen werden – die Moleküle sind so angeordnet, daß das dritte terminale Schwefelatom entweder zum Betrachter zeigt oder von ihm weg gerichtet ist. Grundsätzlich sind verschiedene weitere Ausordnungsvarianten denkbar. Bei mehreren untersuchten Kristallen deuten starke Überstrukturreflexe auf die Notwendigkeit einer Verdopplung der c-Achse hin, siehe Abbildung 7.4, so daß für diese Kristalle eine Elementarzelle von ca. 8.6 Å, 24.4 Å und 26.2 Å,  $\beta = 106.1^\circ$ , erhalten wird; unter Berücksichtigung der Auslöschungsbedingungen ergeben sich Gitterparameter von etwa 8.6 Å, 24.4 Å und 25.2 Å,  $\beta = 93.1^\circ$  (Raumgruppe  $P 2_1/c$ ).

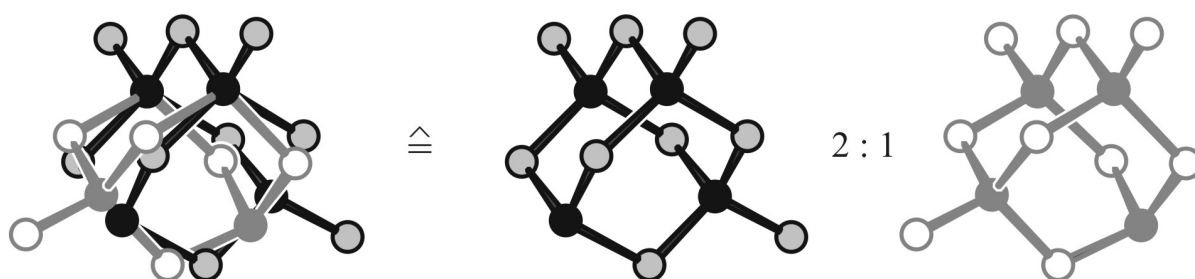


**Abbildung 7.4.** Aus Einkristallbeugungsdaten berechnete Schichten  $h1l$  des reziproken Raumes für die Substruktur der vorgestellten  $P_4S_9$ -Variante (links) sowie eine gefundene Überstrukturvariante (rechts). Neben den zusätzlichen Reflexen in  $c^*$ , die eine Verdopplung der c-Achse erfordern, sind deutlich zusätzliche diffuse Streifen entlang  $c^*$  zu erkennen, die auf eine eindimensionale Fehlordnung hindeuten.

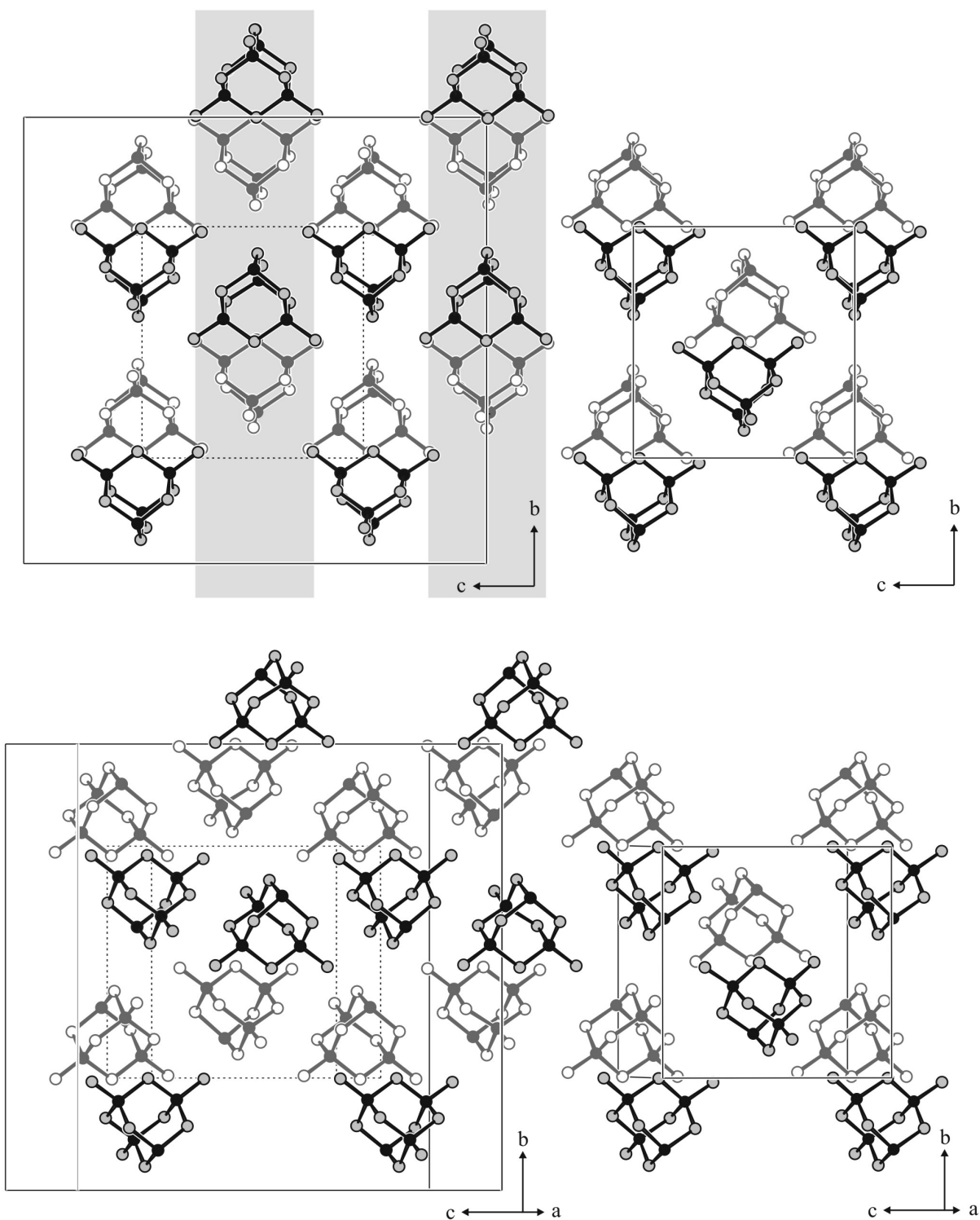
Die darüber hinaus in Richtung  $c^*$  im reziproken Raum auftretenden diffusen Streifen im dargestellten Beugungsbild des Kristalls mit starker Überstruktur lassen darauf schließen, daß die Moleküle im Kristall zum Teil fehlgeordnet sind. Es handelt sich bei der in einigen Kristallen vorgefundenen Fehlordnung um eine Stapelfehlordnung, also um eine eindimensionale Fehlordnung von „Netzebenen“ bzw. Schichten, da nach Jagodzinski [244] „in zwei Translationsrichtungen strenge Ordnung, in der dritten aber Unordnung herrscht“. Es lassen sich zwei Arten von eindimensionaler Fehlordnung unterscheiden: identische Schichten können in ihrer Lage zueinander ungeordnet sein („eindimensionale Lagenfehlordnung“), oder verschiedene Arten geordneter Schichten statistisch aufeinander folgen („eindimensionale Artenfehlordnung“). Beide Varianten können zudem nebeneinander auftreten („kombinierte eindimensionale Fehlordnung“). Im vorliegenden Fall handelt es sich

– ähnlich wie bei  $(\text{Ta}_2\text{Cl}_{10})(\text{P}_4\text{S}_{10})_2$ , Kapitel 4 – um eine eindimensionale Artenfehlordnung, da alle Gitterstäbe im reziproken Raum sowohl mit scharfen als auch mit diffusen Interferenzen belegt sind. Dabei ist anzumerken, daß nur in jeder zweiten Ebene parallel zu (010), also für  $k = 2n+1$ , eine ausgeprägte Diffusität in dieser Richtung beobachtet wird; in Ebenen mit  $k = 2n$  ( $k \neq 0$ ) treten nur wenige weitere, sehr schwache Linien auf. Das Beugungsbild ähnelt darin dem von  $\text{Ta}_2\text{I}_{10}$ , welches ebenfalls eine Stapelfehlordnung aufweist und dessen Kristallstruktur von *Müller* eingehend untersucht wurde [245]. Im Realraum äußert sich dies hier in der Fehlordnung aller Moleküle in  $y \approx 0$  und  $y \approx 1/2$ , die dazwischen liegenden Moleküle sind wohlgeordnet.

Aufgrund dieser Fehlordnung kann nur ein gemitteltetes Strukturmodell mit Splitpositionen für einzelne Phosphor- und Schwefelatome für die Hälfte der Moleküle in der Überstrukturzelle erhalten werden, siehe Abbildung 7.5. Das Besetzungsverhältnis für die Moleküle in den beiden Orientierungen beträgt etwa 2 : 1.



**Abbildung 7.5.** Splitmodelle für Moleküle eines fehlgeordneten Kristalls von  $\text{P}_4\text{S}_9$  mit Überstruktur.

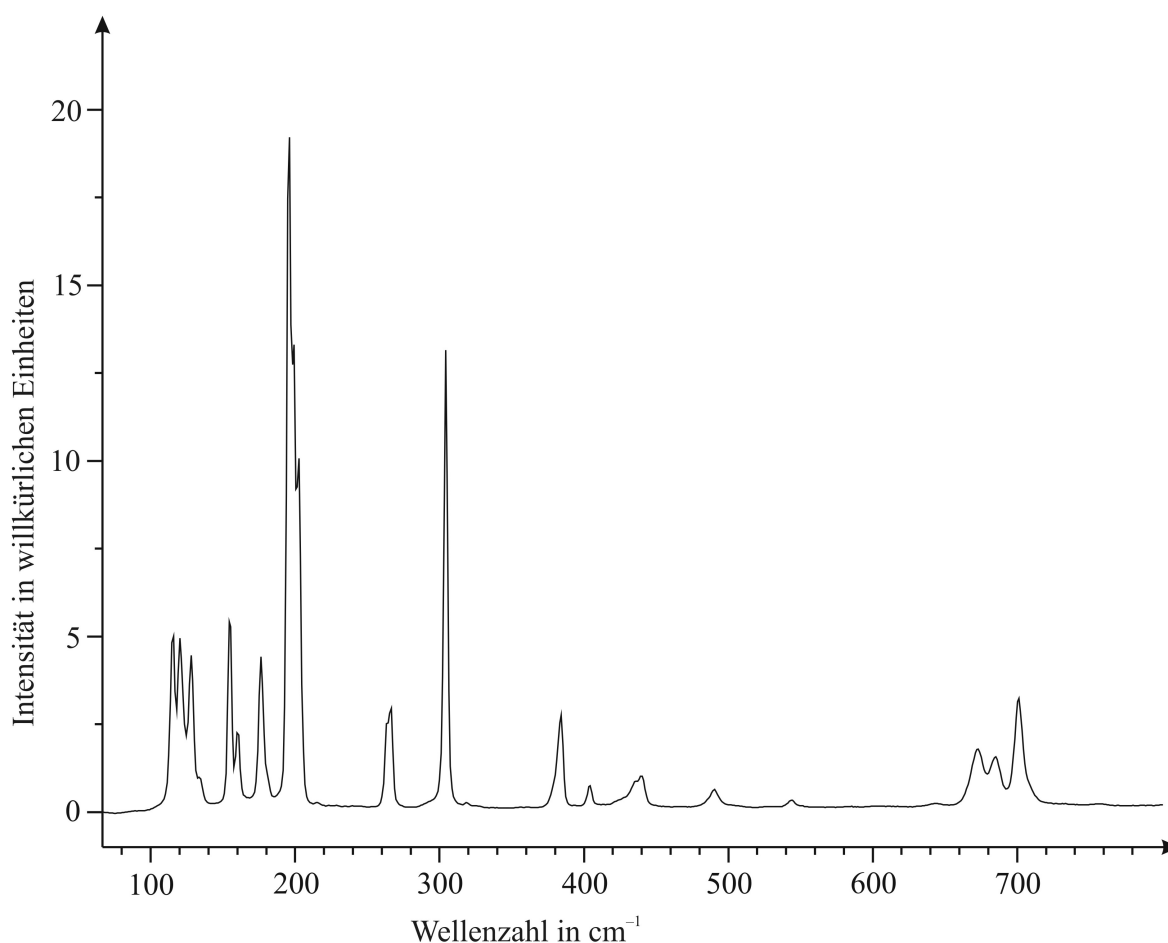


**Abbildung 7.6.** Links: Eine Überstrukturvariante der hier vorgestellten  $P_4S_9$ -Variante. Die von der Fehlordnung betroffenen Schichten parallel (001) sind grau unterlegt, eine Möglichkeit der Molekülausordnung ist angegeben, die Lage der Elementarzelle von  $P_4S_9$ -III ist mit durchbrochenen Linien angedeutet. Rechts: Anordnung der Moleküle in  $P_4S_9$ -III zum Vergleich. Oben: Projektion der Strukturen entlang [100], unten: Projektion der Strukturen entlang [506] bzw. [800]. Weiter hinten liegende Moleküle sind heller dargestellt. P: schwarz; S: hellgrau.

## 7.2.2 RAMANSPEKTROSKOPIE

In der Literatur finden sich verschiedene Angaben zu schwingungsspektroskopischen Untersuchungen an  $\text{P}_4\text{S}_9$  [66, 246 – 249]. Zum einen ist allerdings unklar, welche  $\text{P}_4\text{S}_9$ -Modifikation jeweils untersucht wurde. Zum anderen erfassen die meisten in der Vergangenheit an  $\text{P}_4\text{S}_9$  durchgeführten Messungen nur einen Wellenzahlbereich von etwa 400 bis  $1300\text{ cm}^{-1}$ . Aufgrund dessen wurde das Ramanspektrum der hier vorgestellten  $\text{P}_4\text{S}_9$ -Variante aufgenommen, Abbildung 7.7. In Tabelle A.3.9 sind neben den Wellenzahlen der auftretenden Banden zum Vergleich die Daten aus früheren schwingungsspektroskopischen Messungen von  $\text{P}_4\text{S}_9$  aufgelistet.

Auch das Ramanspektrum von  $\text{P}_4\text{S}_9$  lässt sich in einen Valenzschwingungsbereich und einen Deformationsschwingungsbereich des Käfigs unterteilen. Die  $\text{P-S}_{\text{verbrückend}}$ -Valenzschwingungen sind zwischen etwa  $260$  und  $550\text{ cm}^{-1}$  und die  $\text{P-S}_{\text{terminal}}$ -Valenzschwingungen zwischen etwa  $640$  und  $710\text{ cm}^{-1}$  zu finden. Banden von Deformationsschwingungen des Käfigs treten im Bereich von etwa  $100$  bis  $210\text{ cm}^{-1}$  auf.



**Abbildung 7.7.** Ramanspektrum von  $\text{P}_4\text{S}_9$ . Die Anregungswellenlänge betrug  $633\text{ nm}$ .

### 7.2.3 DISKUSSION

Bei der hier vorgestellten  $P_4S_9$ -Variante handelt es sich vermutlich um das schon mehrfach erwähnte  $P_4S_9$ -I, da alle zur Darstellung von  $P_4S_9$ -I angegebenen Synthesewege [6, 66] in eigenen Versuchen zu dieser Variante führten, deren strukturelle Charakterisierung in diesem Kapitel vorgestellt wurde. Die hier vorgestellte  $P_4S_9$ -Variante kann offenbar in einer geordneten Substrukturvariante auftreten, die Untersuchungen an verschiedenen Kristallen deuten aber auch darauf hin, daß Überstrukturvarianten sowie Stapelfehlordnung auftreten können, wie dies bereits in der Literatur für  $P_4S_9$ -I berichtet wird. Das hier diskutierte Überstrukturmodell stellt nur eine Möglichkeit zur Ausordnung dar und soll vor allem die Problematik der  $P_4S_9$ -Molekülanordnung beleuchten.

Wahrscheinlich wandelt sich also  $P_4S_9$ -III über  $P_4S_9$ -II in  $P_4S_9$ -I um. Strukturell ist für den Übergang von  $P_4S_9$ -III zu  $P_4S_9$ -I eine Rotation der Moleküle notwendig;  $P_4S_9$ -II hat damit eine Art Zwischenstellung, bei der sich die Moleküle teilweise bereits in ihrer Lage verändert haben. Dies erklärt auch die deutlich geringere Dichte von  $P_4S_9$ -II im Vergleich zu  $P_4S_9$ -III bzw. der hier vorgestellten Variante ( $P_4S_9$ -I:  $2.08 \text{ g cm}^{-3}$  (ber., eigene Daten);  $P_4S_9$ -II  $2.01 \text{ g cm}^{-3}$  (ber.),  $1.92 \text{ g cm}^{-3}$  (exp.) [243];  $P_4S_9$ -III  $2.11 \text{ g cm}^{-3}$  (ber.),  $2.07 \text{ g cm}^{-3}$  (exp.) [78]). Die Drehung der Moleküle von  $P_4S_9$ -II bei Zufuhr von (thermischer) Energie kann dann für verschiedene Moleküle in verschiedene Richtungen erfolgen; bei kurzen Temperzeiten werden wahrscheinlich deshalb verschiedene Ausordnungs- / Fehlordnungsvarianten gefunden. Nach sehr langem Tempern der  $P_4S_9$ -I-Kristalle bei  $200^\circ\text{C}$  wird keine Überstruktur mehr beobachtet, man erhält die beschriebene Substrukturvariante von  $P_4S_9$ -I.

Die hier vorgestellte Verbindung zeigt im DSC-Thermogramm einen endothermen Effekt bei ca.  $250^\circ\text{C}$  beim ersten Aufheizen. Diese Beobachtung stimmt mit den Angaben von *Blachnik* et al. zum Schmelz- und Zersetzungsverhalten von  $P_4S_9$  überein, die eine peritektische Zersetzung von  $P_4S_9$  bei  $257^\circ\text{C}$  (530 K) beschrieben [6], siehe auch Abbildung 2.1.

## 8 ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK

In der vorliegenden Arbeit wurden Untersuchungen zur Koordinationschemie von Phosphorchalkogeniden an Übergangsmetallhalogenide der Elektronenkonfiguration  $d^0$  vorgestellt.

Aus der Reaktion der chalkogenärmeren Käfige  $\alpha$ -P<sub>4</sub>S<sub>4</sub>,  $\beta$ -P<sub>4</sub>S<sub>4</sub>,  $\beta$ -P<sub>4</sub>Se<sub>4</sub>,  $\alpha$ -P<sub>4</sub>S<sub>5</sub>,  $\beta$ -P<sub>4</sub>S<sub>5</sub>,  $\beta$ -P<sub>4</sub>S<sub>6</sub> mit  $M_2X_{10}$  ( $M = \text{Nb, Ta}$ ;  $X = \text{Cl, Br}$ ) konnten verschiedene Adduktverbindungen der allgemeinen Formel  $(MX_5)_n(\text{P}_4\text{Ch}_x)$  ( $\text{Ch} = \text{S, Se}$ ;  $n = 1, 2$ ;  $x = 4 \text{ bis } 6$ ) erhalten werden, die röntgenographisch und schwingungsspektroskopisch sowie zum Teil NMR-spektroskopisch charakterisiert wurden. Die Addukte setzen sich jeweils aus einem P<sub>4</sub>S<sub>x</sub>-Käfig und einer MX<sub>5</sub>-Einheit zusammen, wobei die Käfige bereits aus binären Verbindungen bekannt sind und über Chalkogen- oder Phosphoratome an die Metallatome der MX<sub>5</sub>-Einheiten koordinieren. In letzteren sind die Metallatome verzerrt oktaedrisch von fünf Halogenatomen und dem koordinierenden Atom des Käfigs umgeben.

Durch die Koordination verändert sich die Konstitution der Käfige nicht, der Elektronenzug durch das Übergangsmetallatom bewirkt aber immerhin eine alternierende Verlängerung und Verkürzung von Bindungen und eine damit einhergehende Veränderung der Bindungswinkel im Käfig. Diese Veränderungen in den Phosphorchalkogenidkäfigen lassen sich zum Teil auch recht eindrucksvoll anhand der spektroskopischen Daten nachvollziehen. Es konnte gezeigt werden, daß die Bindung zwischen Käfig und Metallhalogenid bevorzugt von terminalen Schwefelatomen oder von Phosphoratomen der Käfige ausgebildet wird, an die weitere Phosphoratome gebunden sind.

Quantenchemische *ab initio* Rechnungen bestätigen die aus den Einkristallstrukturanalysen dieser Addukt-moleküle erhaltenen Ergebnisse. Zudem wurden die Bildungsenergien für verschiedene Koordinationsvarianten der Käfige berechnet; der Vergleich legt nahe, daß die Bildung der jeweils beobachteten Koordinationsvariante energetisch in den meisten Fällen bevorzugt ist. Der Einfluß der Reaktionsbedingungen auf die bevorzugte Bildung von bestimmten Addukten ist allerdings nach wie vor nicht genau bekannt.

Die zwischen den Adduktteilen, d. h. den Phosphorchalkogenidkäfigen und den Metallhalogenideinheiten, ausgebildeten kovalenten Bindungen sind offenbar recht schwach; der weitaus größere Anteil der Bindungsenergie bei der Bildung der Addukt-moleküle wird statt dessen durch van der Waals-Wechselwirkungen zwischen den Adduktfragmenten gewonnen. Insgesamt handelt es sich bei den betrachteten Bindungen also um insgesamt eher ungerichtete attraktive Wechselwirkungen zwischen den Molekülteilen, was bei der Durchführung quantenchemischer Rechnungen für solche Systeme berücksichtigt werden muß.



Insgesamt vertiefen die Untersuchungen die Kenntnisse zu den Koordinationsmöglichkeiten von Phosphorchalkogenidkäfigen, die sich bei dieser Verbindungsgruppe bisher nahezu ausschließlich auf Koordinationsverbindungen von  $P_4Ch_3$ -Molekülen beschränkten. Weitere Untersuchungen auf diesem Gebiet unter Einbeziehung anderer Koordinationspartner sollten sich nun anschließen. Möglicherweise können durch die Wahl geeigneter Synthesebedingungen auch Phosphorchalkogenide komplexiert und damit stabilisiert werden, die nur in geringen Mengen darstellbar sind, sich leicht zersetzen und deshalb in der Vergangenheit nur unzureichend charakterisiert wurden.

Das schwefelreichste käfigartige Phosphorsulfid  $P_4S_{10}$  bildet mit den Metallchloriden  $M_2Cl_{10}$  dagegen keine Adduktverbindungen aus, sondern beide Molekülsorten kristallisieren in Form von Co-Kristallisaten der Zusammensetzung  $(M_2Cl_{10})(P_4S_{10})_2$ . Darin liegen die Moleküle in ihren aus den binären Verbindungen bekannten Formen vor. Raman-spektroskopische Untersuchungen weisen darauf hin, daß zwischen den verschiedenen Molekülen keine kovalenten Bindungen existieren. Das tantalhaltige Co-Kristallisat zeigt zumeist eine eindimensionale Stapelfehlordnung der Moleküle, die Strukturen zweier idealer Stapelvarianten werden hier vorgestellt.

An die Bildung von Addukten aus Phosphorchalkogeniden und Übergangsmetallhalogeniden können sich weitere Reaktionen wie Insertions- und Fragmentierungsreaktionen anschließen. Zwei Phosphorchalkogenid-„Abbauprodukte“ solcher Reaktionen wurden in Metallhalogenidgebundener Form – in den Verbindungen  $Cl_4TaS_2PCl_2$  und  $[(TiCl_2)(1,3-P_2S_8)]_2$  – strukturell charakterisiert. Die darin enthaltenen Phosphorsulfidfragmente sind bereits als Anionen  $PS_2Cl_2^-$  und  $1,3-P_2S_8^{2-}$  aus anderen Verbindungen bekannt. Durch den Einsatz weiterer Lewis-Säuren bzw. durch die Veränderung der Reaktionsbedingungen sollte die Fragmentierung der Käfige anhand der jeweils entstehenden Reaktionsprodukte genauer nachvollzogen werden können.

Aber auch auf dem Gebiet der Phosphorchalkogenide und der Derivate, zum Beispiel der Halogenide, sind noch einige Fragen offen. So sind zahlreiche Verbindungen in den binären und ternären Systemen strukturell nur unzureichend charakterisiert. Dies zeigte sich auch bei der Synthese der für die Adduktdarstellung notwendigen Ausgangsverbindungen. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden die Kristallstrukturen der bislang nur NMR-spektroskopisch charakterisierten Verbindung  $P_4Se_3Br_2$  sowie einer weiteren Modifikation des Phosphorsulfides  $P_4S_9$  aufgeklärt. Letztere stellt vermutlich die seit längerem bekannte, allerdings bisher als „fehlgeordnet“ beschriebene Phase „ $P_4S_9-I$ “ dar. Die Substruktur und eine weitere Ordnungsvariante werden vorgestellt.

Diese Ergebnisse erweitern die Kenntnisse über die Chemie der Phosphorchalkogenverbindungen. Gleichzeitig zeigen sie, daß auch auf diesem Gebiet nach wie vor viele Fragen offen sind, zu deren Beantwortung weitere Untersuchungen notwendig sind.



## 9 LITERATURVERZEICHNIS

- [1] H. Nowotnick, K. Stumpf, R. Blachnik, H. Reuter, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1999**, 625, 693.
- [2] J. G. Riess, *Coordination and related chemistry of polycyclic tetraphosphorus compounds*. In: *Rings, clusters and polymers of the main group elements*, ACS-Symposium Series 232, (Editor: A. H. Cowley), Seite 17 – 47, American Chemical Society, Washington D. C. **1983**.
- [3] H.-P. Baldus, *Untersuchungen an Phosphorchalkogen-Käfigverbindungen*, Dissertation, Universität Osnabrück **1989**.
- [4] A. Stock, *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft* **1910**, 43, 150.
- [5] Eigene Untersuchungen zeigten, daß die Verbindung  $P_{14+x}S$  isotyp zu  $P_{14+x}Se$ , siehe Literaturstelle [18], kristallisiert und ebenso zweidimensional fehlgeordnet ist.
- [6] R. Blachnik, A. Hoppe, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1979**, 457, 91.
- [7] W. Kuchen, H. G. Beckers, *Angew. Chem.* **1959**, 71, 163.
- [8] H. Hoffman, M. Becke-Goehring, *Phosphorus Sulfides*. In: *Topics in Phosphorus Chemistry* (Editoren: M. Grayson, E. J. Griffith), Band 8, Seite 193 – 271, John Wiley & Sons Inc, New York **1976**.
- [9] H. Vincent, C. Vincent-Forat, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1973**, 499.
- [10] R. Blachnik, U. Peukert, A. Czediwoda, B. Engelen, K. Boldt, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1995**, 621, 1637.
- [11] H. Nowotnick, *Neues von binären Phosphorsulfiden und anderen Phosphorchalkogen-Molekülen und ihren Derivaten*, Dissertation, Universität Osnabrück **2000**.
- [12] Y. C. Leung, J. Waser, S. van Houten, A. Vos, G. A. Wiegers, E. H. Wiebenga, *Acta Crystallogr.* **1957**, 10, 574.
- [13] T. K. Chattopadhyay, W. May, H.G. von Schnering, G.S. Pawley, *Z. Kristallogr.* **1983**, 165, 47.
- [14] R. Blachnik, U. Wickel, *Z. Naturforsch. B* **1982**, 37, 1507.
- [15] H. G. von Schnering, persönliche Mitteilung.
- [16] H. Gruber, U. Müller, *Z. Kristallogr.* **1997**, 212, 662.
- [17] M. Ruck, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1994**, 620, 1832.
- [18] M. Ruck, D. Hoppe, P. Simon, *Z. Kristallogr.* **2005**, 220, 265.

- [19] E. Keulen, A. Vos, *Acta Crystallogr.* **1959**, *12*, 323.
- [20] J. R. Rollo, G. R. Burns, W. T. Robinson, R. J. H. Clark, H. M. Dawes, M. B. Hursthouse, *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 2889.
- [21] G. J. Penney, G. M. Sheldrick, *J. Chem. Soc. A* **1971**, 245.
- [22] R. Blachnik, H. P. Baldus, P. Lönnecke, B. W. Tattershall, *Angew. Chem. Int.* **1991**, *103*, 620;  
R. Blachnik, H. P. Baldus, P. Lönnecke, B. W. Tattershall, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 605.
- [23] R. Blachnik, P. Lönnecke, K. Boldt, B. Engelen, *Acta Crystallogr. C* **1994**, *50*, 659.
- [24] R. Blachnik, P. Lönnecke, J. Nuß, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1994**, *620*, 160.
- [25] D. Lathrop, H. Eckert, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 9017.
- [26] A. Pfitzner, S. Reiser, *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 2451.
- [27] A. Pfitzner, S. Reiser, H.-J. Deiseroth, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1999**, *625*, 2196.
- [28] A. Pfitzner, S. Reiser, T. Nilges, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 4328;  
A. Pfitzner, S. Reiser, T. Nilges, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2000**, *39*, 4160.
- [29] S. Reiser, G. Brunklaus, J. H. Hoy, J. C. C. Chan, H. Eckert, A. Pfitzner, *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, 4228.
- [30] J. Wachter, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 782;  
J. Wachter, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1998**, *37*, 750.
- [31] R. Jefferson, H. F. Klein, J. F. Nixon, *Chem. Commun.* **1969**, 536.
- [32] W. Cordes, R. D. Joyner, R. D. Shores, E. D. Dill, *Inorg. Chem.* **1974**, *13*, 132.
- [33] M. Di Vaira, M. Peruzzini, P. Stoppioni, *Inorg. Chem.* **1983**, *22*, 2196.
- [34] M. Di Vaira, M. Peruzzini, P. Stoppioni, *J. Organomet. Chem.* **1983**, *258*, 373.
- [35] C. Aubauer, E. Irran, T. M. Klapötke, W. Schnick, A. Schulz, J. Senker, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 4956.
- [36] A. Adolf, M. Gonsior, I. Krossing, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 7111.
- [37] I. Raabe, S. Antonijevic, I. Krossing, *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 7510.
- [38] E. Guidoboni, I. de los Rios, A. Ienco, L. Marvelli, C. Maelli, A. Romerosa, R. Rossi, M. Peruzzini, *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 659.
- [39] M. Di Vaira, I. de los Rios, F. Mani, M. Peruzzini, P. Stoppioni, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, 293.
- [40] I. de los Rios, F. Mani, M. Peruzzini, P. Stoppioni, *J. Organomet. Chem.* **2004**, *689*, 164.

- [41] P. Barbaro, M. Di Vaira, M. Peruzzini, S. Seniori Costantini, P. Stoppini, *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 6682.
- [42] J. D. Head, K. A. R. Mitchell, L. Noodleman, N. L. Paddock, *Can. J. Chem.* **1977**, *55*, 669.
- [43] H. Brunner, H. Kauermann, L. Poll, B. Nuber, J. Wachter, *Chem. Ber.* **1996**, *129*, 657.
- [44] M. F. Bräu, A. Pfitzner, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 4576;  
M. F. Bräu, A. Pfitzner, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2006**, *45*, 4464.
- [45] M. F. Bräu, *Gruppe 11 und 12 Halogenide als präparatives Hilfsmittel*, Dissertation, Universität Regensburg **2007**.
- [46] J. G. Riess, J. R. Van Wazer, *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, *88*, 2166.
- [47] M. L. Walker, J. L. Mills, *Inorg. Chem.* **1975**, *14*, 2438.
- [48] M. L. Walker, J. L. Mills, *Inorg. Chem.* **1977**, *16*, 3033.
- [49] D. Neubauer, J. Weiss, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1960**, *303*, 28.
- [50] M. G. B. Drew, D. H. Templeton, A. Zalkin, *Inorg. Chem.* **1967**, *6*, 1906.
- [51] P. J. Ashley, E. G. Torrible, *Can. J. Chem.* **1969**, *47*, 2587.
- [52] G. G. Alange, A. J. Banister, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1978**, *40*, 203.
- [53] U. Thewalt, *Z. Naturforsch. B* **1980**, *35*, 855.
- [54] U. Thewalt, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1981**, *476*, 105.
- [55] W. Isenberg, R. Mews, G. M. Sheldrick, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1985**, *525*, 54.
- [56] U. Thewalt, K. Holl, *Z. Naturforsch. B* **1988**, *43*, 467.
- [57] M. Baudler, H. Mozaffar-Zanganeh, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1976**, *423*, 193.
- [58] G. Brauer, *Handbuch der präparativen anorganischen Chemie*, Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart **1960**.
- [59] S. M. Horner, F. N. Collier, S. Y. Tyree, *J. Less-Common Metals* **1967**, *13*, 85.
- [60] S. van Houten, E. H. Wiebenga, *Acta Crystallogr.* **1957**, *10*, 156.
- [61] M. E. Jason, *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 2641.
- [62] W. Bues, M. Somer, W. Brockner, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1981**, *476*, 153.
- [63] T. Bjorholm, H. J. Jacobsen, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 27.
- [64] H. Nowotnick, R. Blachnik, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2000**, *626*, 611.
- [65] J.-J. Barieux, M. C. Démarcq, *J. Chem Soc., Chem. Commun.* **1982**, 176.

- [66] M. Meisel, H. Grunze, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1970**, 373, 265.
- [67] P. C. Minshall, G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. B* **1978**, 34, 1326.
- [68] C. C. Chang, R. C. Haltiwanger, A. D. Norman, *Inorg. Chem.* **1978**, 17, 2056.
- [69] A. M. Griffin, P. C. Minshall, G. M. Sheldrick, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1976**, 809.
- [70] W. Bues, M. Somer, W. Brockner, *Z. Naturforsch. A* **1981**, 36, 842.
- [71] T. Bjorholm, H. J. Jacobsen, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 27.
- [72] P. Lönnecke, R. Blachnik, B. W. Tattershall, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1994**, 620, 1115.
- [73] R. D. Baechler, M. Stack, K. Stevenson, V. Vanvalkenburgh, *Phosphorus, Sulfur, and Silicon* **1990**, 48, 49.
- [74] K. B. Capps, B. Wixmerten, A. Bauer, C. D. Hoff, *Inorg. Chem.* **1998**, 37, 2861.
- [75] F. Weller, K. Dehnicke, *Naturwiss.* **1981**, 68, 523.
- [76] C. Glidewell, *J. Organomet. Chem.* **1976**, 116, 199.
- [77] M. Gingras, T. H. Chan, D. N. Harpp, *J. Org. Chem.* **1990**, 55, 2078.
- [78] B. Wallis, G.U. Wolf, P. Leibnitz, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1990**, 588, 139.
- [79] P. Lönnecke, *Beiträge zur Chemie der Phosphorchalkogenide und deren Derivate*, Dissertation, Universität Osnabrück **1993**.
- [80] R. D. Topsom, C. J. Wilkins, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1956**, 3, 187.
- [81] D. A. Wright, B. R. Penfold, *Acta Crystallogr.* **1959**, 12, 455.
- [82] B. W. Tattershall, N. L. Kendall, A. McCamley, W. Clegg, *Acta Crystallogr. C* **1993**, 49, 571.
- [83] G. J. Penney, G. M. Sheldrick, *J. Chem. Soc. A* **1971**, 1100.
- [84] R. Blachnik, G. Kurz, U. Wickel, *Z. Naturforsch. B* **1984**, 39, 778.
- [85] G. J. Penney, G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. B* **1970**, 26, 2092.
- [86] E. Fluck, N. Yutronic S., W. Haubold, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1976**, 420, 247.
- [87] G. W. Hunt, A. W. Cordes, *Inorg. Chem.* **1971**, 10, 1935.
- [88] R. Blachnik, K. Hackmann, H.-P. Baldus, *Z. Naturforsch. B* **1991**, 46, 1165.
- [89] F. Fairbrother, J. F. Nixon, *J. Chem. Soc.* **1962**, 150.
- [90] D. B. Copley, F. Fairbrother, A. Thompson, *J. Chem. Soc.* **1964**, 315.

- [91] F. Feenan, G. W. A. Fowles, *J. Chem. Soc.* **1965**, 2449.
- [92] A. Merbach, J. C. Bünzli, *Helv. Chim. Acta* **1972**, 55, 580.
- [93] M. Vallotton, A. E. Merbach, *Helv. Chim. Acta* **1975**, 58, 2272.
- [94] A. R. Roy, A. Thompson, *J. Less-Common Metals* **1978**, 61, 1.
- [95] S. R. Wade, G. R. Willey, *Inorg. Chim. Acta* **1983**, 72, 201.
- [96] G. N. Schrauzer, H. Zeiss, *Chem. Ind.* **1959**, 540.
- [97] F. Fairbrother, J. F. Nixon, H. Prophet, *J. Less-Common Metals* **1965**, 9, 434.
- [98] D. L. Kepert, R. S. Nyholm, *J. Chem. Soc.* **1965**, 2871.
- [99] R. D. Werder, R. A. Frey, H. H. Günthard, *J. Chem. Phys.* **1967**, 47, 4159.
- [100] I. S. Butler, A. E. Fenster, *J. Organomet. Chem.* **1974**, 66, 161.
- [101] P. V. Yaneff, *Coord. Chem. Rev.* **1977**, 23, 183.
- [102] A. Galindo, D. Miguel, J. Perez, *Coord. Chem. Rev.* **1999**, 193-195, 643.
- [103] M. C. Démarcq, *Phosphorus, Sulfur and Silicon* **1998**, 134/135, 307.
- [104] C. Bianchini, C. A. Ghilardi, A. Meli, S. Midollini, A. Orlandini, *Organometallics* **1982**, 1, 778.
- [105] A. Antiñolo, S. García-Yuste, A. Otero, J. C. Pérez-Flores, R. Reguillo-Carmona, A. M. Rodríguez, E. Villaseñor, *Organometallics* **2006**, 25, 1310.
- [106] E. Fluck, *Die Kernmagnetische Resonanz und ihre Anwendung in der Anorganischen Chemie*, Springer-Verlag, Berlin **1963**.
- [107] H. Falius, A. Schliephake, D. Schomburg, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1992**, 611, 141.
- [108] L. Maier, J. R. Van Wazer, *J. Am. Chem. Soc.* **1962**, 84, 3054.
- [109] K. Stumpf, R. Blachnik, G. Roth, G. Kastner, *Z. Kristallogr. NCS* **2000**, 215, 589.
- [110] J. Desnoyers, R. Rivest, *Can. J. Chem.* **1965**, 43, 1879.
- [111] W. van der Veer, F. Jellinek, *J. Chem. Soc. Recueil* **1966**, 85.
- [112] D. Brown, J. Hill, C. E. F. Rickard, *J. Less-Common Metals* **1970**, 20, 57.
- [113] J. D. Wilkins, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1975**, 37, 2095.
- [114] C. M. P. Favez, H. Rollier, A. E. Merbach, *Helv. Chim. Acta* **1976**, 59, 2383.
- [115] J. D. Dunitz, *X-ray analysis and the structure of organic molecules*, Cornell University Press, Ithaca, London **1979**.

- [116] D. W. J. Cruickshank, *Acta Crystallogr.* **1956**, 9, 747;  
D. W. J. Cruickshank, *Acta Crystallogr.* **1956**, 9, 754;  
D. W. J. Cruickshank, *Acta Crystallogr.* **1956**, 9, 757.
- [117] V. Schomaker, K. N. Trueblood, *Acta Crystallogr. B* **1968**, 24, 63.
- [118] F. L. Hirshfeld, *Acta Crystallogr. A* **1976**, 32, 239.
- [119] L. J. Farrugia, *J. Appl. Cryst.* **1999**, 32, 837.
- [120] V. Shomaker, K. N. Trueblood, *Acta Crystallogr. B* **1998**, 54, 507.
- [121] R. A. Forder, *Acta Crystallogr. A* **1971**, 27, 383.
- [122] A.M. Griffin, G.M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. B* **1975**, 31, 2738.
- [123] M. Schütz, G. Hetzer, H.-J. Werner, *J. Chem. Phys.* **1999**, 111, 5691.
- [124] H.-J. Werner, F. R. Manby, P. J. Knowles, *J. Chem. Phys.* **2003**, 118, 8149.
- [125] M. Schütz,; H.-J. Werner, R. Lindh, F. M. Manby, *J. Chem. Phys.* **2004**, 121, 737.
- [126] M. Schütz, G. Rauhut, H.-J. Werner, *J. Phys. Chem. A* **1998**, 102, 5997.
- [127] D. Andrae, U. Haeussermann, M. Dolg, H. Stoll, H. Preuss, *Theor. Chim. Acta* **1990**, 77, 123.
- [128] J. M. L. Martin, A. Sundermann, *J. Chem. Phys.* **2001**, 114, 3408.
- [129] T. H. Dunning Jr., P. J. Hay, *Gaussian Basis Sets for Molecular Calculations*, Kapitel 1 in *Methods of electronic structure theory*, Seite 1 – 27.  
In: *Modern theoretical chemistry* (Editor: H. F. Schaefer), Band 3, Plenum Press, New York, London **1977**.
- [130] R. A. Kendall, T. H. Dunning Jr., R. J. Harrison, *J. Chem. Phys.* **1992**, 96, 6796.
- [131] F. Weigend, A. Köhn, C. Hättig, *J. Chem. Phys.* **2002**, 116, 3175.
- [132] F. Weigend, *Phys. Chem., Chem. Phys.* **2002**, 4, 4285.
- [133] A. Hellweg, C. Hättig, S. Höfener, W. Klopper (unpublizierte Ergebnisse)
- [134] J. Pipek, P. Mezey, *J. Chem. Phys.* **1989**, 90, 4916.
- [135] J. W. Boughton, P. Pulay, *J. Comput. Chem.* **1992**, 14, 736.
- [136] S. F. Boys, F. Bernardi, *Mol. Phys.* **1970**, 19, 553.
- [137] J. Stålring, M. Schütz, R. Lindh, G. Karlström, P.-O. Widmark, *Mol. Phys.* **2002**, 100, 3389.
- [138] M. von Arnim, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **1999**, 111, 9183.
- [139] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, 98, 5648.



- [140] T. Helgaker, *Chem. Phys. Lett.* **1991**, 182, 503.
- [141] G. W. A. Fowles, K. F. Gadd, D. A. Rice, I. B. Tomkins, R. A. Walton, *J. Mol. Struct.* **1970**, 6, 412.
- [142] S. J. Cyvin, H. Hovdan, W. Brockner, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1975**, 37, 1905.
- [143] B. Siewert, G. Koellner, K. Ruhlandt-Senge, F. Schmock, U. Müller, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1991**, 593, 160.
- [144] R. J. H. Clark, C. D. Flint, A. J. Hempleman, *Spectrochimica Acta A* **1987**, 43, 805.
- [145] J. Kincaid, K. Nakamoto, J. A. Tiethof, D. W. Meek, *Spectrochimica Acta A* **1974**, 30, 2091.
- [146] T. Ito, N. Morimoto, R. Sadanaga, *Acta Crystallogr.* **1952**, 5, 775.
- [147] E.J. Porter, G.M. Sheldrick, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1972**, 1347.
- [148] E.J. Smail, G.M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. B* **1973**, 29, 2014.
- [149] D. Clark, *J. Chem. Soc.* **1952**, 1615.
- [150] A. I. Kitajgorodskij, *Fortschritte der Strukturaufklärung mit Beugungsmethoden* **1970**, 3, 173.
- [151] A. F. Holleman, E. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 101. Auflage, W. de Gruyter Verlag, Berlin, New York, **1995**.
- [152] L. Ohse, M. Somer, W. Brockner, *Z. Naturforsch. A* **1988**, 43, 326.
- [153] S. Reiser, T. Nilges, A. Pfitzner, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2003**, 629, 563.
- [154] A. Kutoglu, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1976**, 419, 176.
- [155] P. Bonazzi, S. Menchetti, G. Pratesi, *American Mineralogist* **1995**, 80, 400.
- [156] S. Nilges, *Untersuchungen zur Stabilisierung von neutralen Phosphorchalkogenid-Molekülen durch Kupfer(I)-halogenide*, Dissertation, Universität Regensburg **2004**.
- [157] S. Berger, U. Zeller, *Angew. Chem.* **2004**, 116, 2070.
- [158] B.M. Powell, G. Dolling, B.H. Torrie, *Acta Crystallogr. B* **1982**, 38, 28.
- [159] I. R. Beattie, T. R. Gilson, G. A. Ozin, *J. Chem. Soc. A* **1968**, 2765.
- [160] A. S. Gavesan, S. Venkateswaran, *Nature* **1929**, 124, 57.
- [161] C. R. Bailey, A. B. D. Cassie, *Nature* **1930**, 126, 350.
- [162] C. R. Bailey, *Nature* **1937**, 140, 851.
- [163] A. Vos, R. Olthof, F. van Bolhuis, R. Botterweg, *Acta Crystallogr.* **1965**, 19, 864.

- [164] M. Gardner, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1973**, 691.
- [165] M. Hohwy, H. J. Jakobsen, M. Eden, M. H. Levitt, N. C. Nielsen, *J. Chem. Phys.* **1998**, *108*, 2686.
- [166] F. Fayon, I. J. King, R. K. Harris, K. B. Gover, J. S. O. Evans, D. Massiot, *Chem. Mater.* **2003**, *15*, 2234.
- [167] C. Gröger, im Rahmen der Dissertation erhaltene Ergebnisse, Universität Regensburg **2007**.
- [168] S. J. Cyvin, B. N. Cyvin, H. Motz, C. Wibbelmann, *Z. Naturforsch. A* **1983**, *38*, 987.
- [169] M. G. King, G. P. McQuillan, *J. Chem. Soc. A* **1967**, 898.
- [170] M. A. Glushkova, M. M. Ershova, N. A. Ovchinnikova, Yu. A. Buslaev, *Russ. J. Inorg. Chem.* **1972**, *17*, 77.
- [171] P. M. Boorman, C. D. Garner, F. E. Mabbs, T. J. King, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.* **1974**, 663.
- [172] C. D. Garner, N. C. Howlader, F. E. Mabbs, P. M. Boorman, T. J. King, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1978**, 1350.
- [173] J. J. Daly, *J. Chem. Soc.* **1964**, 3799.
- [174] G. B. Deacon, J. H. S. Green, *Spectrochimica Acta A* **1968**, *24*, 845.
- [175] F. W. Parrett, *Spectrochimica Acta A* **1970**, *26*, 1271.
- [176] N. Burford, *Coord. Chem. Rev.* **1992**, *112*, 1.
- [177] J. A. W. Dalziel, A. F. le C. Holding, B. E. Watts, *J. Chem. Soc. A* **1967**, 358.
- [178] P. W. Coddling, K. A. Kerr, *Acta Crystallogr. B* **1978**, *34*, 3785.
- [179] J. B. Cook, B. K. Nicholson, D. W. Smith, *J. Organomet. Chem.* **2004**, *689*, 860.
- [180] A. N. Skvortsov, A. N. Reznikov, D. A. de Vekki, A. I. Stash, V. K. Belsky, V. N. Spevak, N. K. Skvortsov, *Inorg. Chim. Acta* **2006**, *259*, 1031.
- [181] M. G. B. Drew, R. J. Hobson, *Inorg. Chim. Acta* **1983**, *72*, 233.
- [182] R. F. de Ketelaere, G. P. van der Kelen, *J. Molecular Structure* **1974**, *23*, 233.
- [183] R. A. Zingaro, E. A. Meyers, *Inorg. Chem.* **1962**, *1*, 771.
- [184] P. Chutia, N. Kumari, M. Sharma, J. D. Woollins, A. M. Z. Slawin, D. K. Dutta, *Polyhedron* **2004**, *23*, 1657.
- [185] M. Sakhawat Hussain, E. O. Schlemper, *Acta Crystallogr. C* **1987**, *43*, 450.
- [186] R. A. Zingaro, *Inorg. Chem.* **1963**, *2*, 192.

- [187] W. W. Schweikert, E. A. Meyers, *J. Phys. Chem.* **1968**, 72, 1561.
- [188] D. C. Apperley, N. Bricklebank, S. L. Burns, D. E. Hibbs, M. B. Hursthouse, K. M. A. Malik, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1998**, 1289.
- [189] L. Pauling, *The nature of the chemical bond and the structure of molecules and crystals*, Verlag Chemie, Weinheim **1968**.
- [190] H. Siebert, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1953**, 273, 170.
- [191] H. Henke, *Z. Kristallogr.* **1992**, 198, 1.
- [192] R. G. Pearson, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, 91, 4947.
- [193] M. Kunz, I. D. Brown, *J. Solid State Chem.* **1995**, 115, 395.
- [194] K. M. Ok, P. S. Halasyamani, D. Casanova, M. Llunell, P. Alemany, S. Alvarez, *Chem. Mater.* **2006**, 18, 3176.
- [195] J. Hanich, P. Klingelhöfer, U. Müller, K. Dehnicke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1983**, 506, 68.
- [196] P. Oudet, D. Perrey, G. Bonnet, C. Moïse, M. M. Kubicki, *Inorg. Chim. Acta* **1995**, 237, 79.
- [197] A. G. Orpen, L. Brammer, F. H. Allen, O. Kennard, D. G. Watson, R. Taylor, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1989**, S1.
- [198] M. S. Hussain, A. A. Isab, A. Saeed, A. R. Al-Arfaj, *Z. Kristallogr. NCS* **2001**, 216, 629.
- [199] C. I. Brändén, I. Lindqvist, *Acta Chem. Scand.* **1963**, 17, 353; C. I. Brändén, *Acta Chem. Scand.* **1962**, 16, 1806.
- [200] P. Klingelhöfer, U. Müller, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1984**, 516, 85.
- [201] R. Steudel, T. Sandow, J. Steidel, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.* **1980**, 180.
- [202] P. Luger, H. Bradaczek, R. Steudel, M. Rebsch, *Chem. Ber.* **1976**, 109, 180.
- [203] H. A. Bent, *Chem. Rev.* **1961**, 61, 275.
- [204] H. M. Senn, D. V. Deubel, P. E. Blöchl, A. Togni, G. Frenking, *J. Molec. Struct. (Theochem)* **2000**, 506, 233.
- [205] H. Lange, R. S. Laitinen, *Phosphorus, Sulfur* **1997**, 124 & 125, 449.
- [206] R. Blachnik, J. Matthiesen, A. Müller, H. Nowottnick, H. Reuter, *Z. Kristallogr.* **1998**, 213, 233.
- [207] W. Hönlé, H. G. von Schnering, *Z. Kristallogr.* **1990**, 191, 139.
- [208] F. A. Cotton, P. A. Kibala, M. Matusz, R. B. W. Sandor, *Acta Crystallogr. C* **1991**, 47, 2435.

- [209] S. Rabe, U. Müller, *Z. Kristallogr. NCS* **2000**, 215, 1.
- [210] U. Müller, *Acta Crystallogr. A* **1978**, 34, 256.
- [211] M. Somer, W. Bues, W. Brockner, *Z. Naturforsch. A* **1983**, 38, 163.
- [212] J. O. Jensen, D. Zeroka, *J. Molec. Struct. (Theochem)* **1999**, 487, 267.
- [213] U. Müller, A. T. Mohammed, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1983**, 506, 110.
- [214] R. Laitinen, J. Steidel, R. Steudel, *Acta Chem. Scand. A* **1980**, 34, 687.
- [215] F. A. Cotton, P. A. Kibala, R. B. W. Sandor, *Acta Crystallogr. C* **1989**, 45, 1287.
- [216] D. L. Hughes, J.D. Lane, R. L. Richards, *J. Chem Soc., Dalton Trans.* **1991**, 1627.
- [217] A. D. Bond, R. Boese, G. R. Desiraju, *Angew. Chem.* **2007**, 119, 621;  
A. D. Bond, R. Boese, G. R. Desiraju, *Angew. Chem.* **2007**, 119, 625.
- [218] N. E. Brese, M. O' Keefe, *Acta Crystallogr. B* **1991**, 47, 192.
- [219] H. Gruber, U. Müller, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1997**, 623, 957.
- [220] U. Müller, A. T. Mohammed, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1984**, 514, 164.
- [221] B. V. Timokhin, M. V. Kazantseva, *Zhurnal Obshchei Khimii* **1992**, 62, 706;  
B. V. Timokhin, M. V. Kazantseva, *Journal of general chemistry of the USSR* **1992**, 62, 585.
- [222] M. Meisel, C. Donath, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1983**, 500, 75.
- [223] E. Fluck, B. Neumüller, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1986**, 534, 27.
- [224] G. W. A. Fowles, R. J. Hobson, D. A. Rice, K. J. Shanton,  
*J. Chem. Soc., Chem. Comm.* **1976**, 552b.
- [225] A. D. Westland, L. Westland, *Can. J. Chem.* **1965**, 43, 426.
- [226] C. I. Brändén, I. Lindqvist, *Acta Chem. Scand.* **1960**, 14, 726.
- [227] J. Eicher, P. Klingelhöfer, U. Müller, K. Dehnicke,  
*Z. Anorg. Allg. Chem.* **1984**, 514, 79.
- [228] H. Hahn, Bernhard Harder, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1956**, 288, 241.
- [229] J. Zhao, W. T. Pennington, J. W. Kolis, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1992**, 265.
- [230] P. C. Minshall, G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. B* **1978**, 34, 1378.
- [231] P. G. Jones, A. Weinkauf, *Acta Crystallogr. C* **1991**, 47, 686.
- [232] A. Dimitrov, I. Hartwich, B. Ziemer, D. Heidemann, M. Meisel,  
*Z. Anorg. Allg. Chem.* **2005**, 631, 2439.

- [233] J. Hahn, A. Hopp, A. Borkowsky, *Phosphorus, Sulfur, and Silicon* **1992**, 64, 129.
- [234] B. E. Warren, J. T. Burwell, *J. Chem. Phys.* **1935**, 3, 6.
- [235] P. Coppens, Y. W. Yang, R. H. Blessing, W. F. Cooper, F. K. Larsen, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, 99, 760.
- [236] D. E. Sands, *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, 87, 1395.
- [237] L. K. Templeton, D. H. Templeton, A. Zalkin, *Inorg. Chem.* **1976**, 15, 1999.
- [238] R. Blachnik, W. Buchmeier, C. Schneider, U. Wickel, *Z. Naturforsch. B* **1987**, 42, 47.
- [239] J. M. Andrews, J. E. Fergusson, C. J. Wilkins, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1963**, 25, 829.
- [240] F. W. B. Einstein, B. R. Penfold, Q. T. Tapsell, *Inorg. Chem.* **1965**, 4, 186.
- [241] B. W. Tattershall, N. L. Kendall, *Polyhedron* **1994**, 13, 2629.
- [242] J. R. Rollo, G. R. Burns, *J. Phys. Chem. Solids* **1989**, 50, 753.
- [243] W. Hilmer, *Acta Crystallogr. B* **1969**, 25, 1229.
- [244] H. Jagodzinski, *Acta Crystallogr.* **1949**, 2, 201.
- [245] U. Müller, *Acta Crystallogr. B* **1979**, 35, 2502.
- [246] M. Meisel, H. Grunze, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1969**, 366, 152.
- [247] W. Zongming, M. Huchen, Z. Dongli, *Proceedings of the 7<sup>th</sup> International Conference on Raman Spectroscopy* **1980**, 216.
- [248] L. Andrews, G. G. Reynolds, Z. Mielke, M. McCluskey, *Inorg. Chem.* **1990**, 29, 5222.
- [249] L. Andrews, C. Thompson, M. C. Démarcq, *Inorg. Chem.* **1992**, 31, 3173.
- [250] H. D. Flack, *Acta Crystallogr. A* **1983**, 39, 876.

## 10 PROGRAMMVERZEICHNIS

- [A] Stoe WinXPOW, Version 1.08, STOE & Cie. GmbH, Darmstadt **2000**.
- [B] Stoe X-Area, Version 1.26, STOE & Cie. GmbH, Darmstadt **2004**.
- [C] XPREP – *Data Preparation & Reciprocal Space Exploration*, Version 5.1/NT, Bruker Analytical X-ray Systems, Madison, Wisconsin, USA **1997**.
- [D] X-RED 32, Version 1.26, STOE & Cie. GmbH, Darmstadt **2004**.
- [E] X-SHAPE, Version 2.05, STOE & Cie. GmbH, Darmstadt **2004**.
- [F] Facelt Video, Version 1.35d p3i, STOE & Cie. GmbH, Darmstadt **2000**.
- [G] CrysAlis, Version 1.171.27p5 beta, Oxford Diffraction Ltd., Abingdon, Großbritannien **2005**.
- [H] CrysAlis<sup>Pro</sup>, Version 171.31.7, Oxford Diffraction Ltd., Abingdon, Großbritannien **2006**.
- [J] G. M. Sheldrick, SHELX-97, *Program for Crystal Structure Determination*, Universität Göttingen **1997**.
- [K] A. L. Spek, PLATON - *A Multipurpose Crystallographic Tool*, Universität Utrecht, Utrecht, Die Niederlande **2007**.
- [L] K. Brandenburg, H. Putz, Endeavour, Version 1.5, Crystal Impact GbR, Bonn **2007**.
- [M] E. F. Maverick, K. N. Trueblood, *THMA14 - Program for Thermal Motion Analysis*, University of California, Los Angeles, USA **1993**.
- [N] L. J. Farrugia, WinGX, *An Integrated System of Windows Programs for Solution, Refinement and Analysis of Single Crystal X-Ray Diffraction Data*, Version 1.70.01, University of Glasgow, Glasgow, Schottland **2005**.
- [O] 1D WIN-NMR, Version 6.2.0.0, Bruker Daltonik GmbH **2000**.
- [P] XWin-NMR, Version 3.1, Bruker BioSpin GmbH **2002**.
- [Q] H.-J. Werner, P. J. Knowles et. al., *MOLPRO quantum chemistry package*, Version 2006.3, Universität Stuttgart **2006**.
- [R] TURBOMOLE Programmpaket, Version 5.9, Universität Karlsruhe **2006**.

# 11 ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS

Im laufenden Text dieser Arbeit verwendete Abkürzungen:

<i>Pn</i>	...	Pnicogen (Element der fünften Hauptgruppe, Gruppe 15)
<i>Ch</i>	...	Chalkogen (Element der sechsten Hauptgruppe, Gruppe 16)
<i>R</i>	...	(organischer) Rest
<i>Me</i>	...	Methylrest $-\text{CH}_3$
<i>Et</i>	...	Ethylrest $-\text{C}_2\text{H}_5$
<i>Bu</i>	...	Butylrest $-\text{C}_4\text{H}_9$
<i>Ph</i>	...	Phenylrest $-\text{C}_6\text{H}_5$
<i>M</i>	...	Metall
<i>X</i>	...	Halogen (Element der siebenten Hauptgruppe, Gruppe 17)
<i>Cp</i>	...	Cyclopentadienylanion $\text{C}_5\text{H}_5^-$
<i>Py</i>	...	Pyridin $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$
<i>i</i>	...	iso-
<i>t</i>	...	tertiär-
exp.	...	experimentell
ber.	...	berechnet

Im Anhang dieser Arbeit verwendete Abkürzungen für Ramanintensitäten:

vvw	...	extrem schwach
vw	...	sehr schwach
w	...	schwach
mw	...	mittelschwach
m	...	mittel
ms	...	mittelstark
s	...	stark
vs	...	sehr stark
vvs	...	extrem stark
sh	...	Schulter
b	...	breit

Im Anhang dieser Arbeit angegebene Gütewerte und Parameter der Kristallstrukturverfeinerung:

$$R_{\text{int}} = \frac{\sum_{hkl} |F_o^2 - F_o^2(\text{mean})|}{\sum_{hkl} [F_o^2]}$$

$$R_{\sigma} = \frac{\sum_{hkl} [\sigma(F_o^2)]}{\sum_{hkl} [F_o^2]}$$

$$R_1 = \frac{\sum_{hkl} \|F_o\| - \|F_c\|}{\sum_{hkl} \|F_o\|}$$

$$wR_2 = \sqrt{\frac{\sum_{hkl} [w(F_o^2 - F_c^2)^2]}{\sum_{hkl} [w(F_o^2)^2]}}$$

$$GooF = \sqrt{\frac{\sum_{hkl} [w(F_o^2 - F_c^2)^2]}{(n - p)}}$$

$F_o^2$	...	gemessene, korrigierte Intensität eines Reflexes
$\sigma(F_o^2)$	...	Standardabweichung des Strukturfaktorquadrates
$F_c$	...	berechneter Strukturfaktor
$n$	...	Anzahl der Reflexe
$p$	...	Anzahl der verfeinerten Parameter
$w$	...	Gewicht eines Reflexes
$BASF$	...	fraktionelle Beiträge der Zwillingskomponenten (Batch Scale Factors)
$x$	...	Flack-Parameter [245]

Wichtungsschema nach [J]:  $w = \frac{1}{[\sigma^2(F_o^2) + (aP)^2 + bP]}$ ,  $P = \frac{1}{3}[2F_c^2 + \text{Max}(F_o^2, 0)]$ .

$U_{\text{eq}}$  ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten  $U_{ij}$  Tensors.

Die Koeffizienten  $U_{ij}$  des Tensors des anisotropen Temperaturfaktors der

Atome sind definiert durch  $\exp[-2\pi^2(h^2a^{*2}U_{11} + \dots + 2hka^*b^*U_{12} + \dots)]$



# ANHANG

# A.1

**Tabelle A.1.1.**

Kristallographische Daten und Angaben zur Strukturbestimmung für  $(\text{TaCl}_5)(\alpha\text{-P}_4\text{S}_4)$ .

Summenformel		$\text{Cl}_5\text{TaP}_4\text{S}_4$
Molare Masse in $\text{g mol}^{-1}$		610.37
Kristallsystem, Raumgruppe		triklin, $P\bar{1}$ (Nr. 2)
Formeleinheiten pro Elementarzelle $Z$		2
Meßtemperatur in K	$T$	293(2)
Gitterparameter in Å bzw. Grad	$a$	6.628(2)
	$b$	9.200(3)
	$c$	13.247(4)
	$\alpha$	100.27(3)
	$\beta$	92.77(3)
	$\gamma$	110.73(3)
Zellvolumen in Å <sup>3</sup>	$V$	737.9(3)
Berechnete Dichte in $\text{g cm}^{-3}$	$\rho$	2.75
Kristallgröße in mm		$0.26 \times 0.11 \times 0.08$
Meßgerät		Bildplattendiffraktometer (IPDS-I, Stoe) Graphit-Monochromator Mo $K_\alpha$ -Strahlung ( $\lambda = 0.71073$ Å)
Meßbereich in Grad	$2\theta$	4.8 – 55.3 $-8 \leq h \leq 8$ $-11 \leq k \leq 11$ $-17 \leq l \leq 17$
Absorptionskorrektur		numerisch anhand einer optisch ermittelten Kristallgestalt [D]
Absorptionskoeffizient in $\text{mm}^{-1}$	$\mu(\text{Mo}K_\alpha)$	9.31
Anzahl gemessener Reflexe (unabhängig)		6044 (3154)
Gütwerte der Mittelung	$R_{\text{int}}, R_\sigma$	0.058, 0.069
Strukturlösung		SHELXS 97 [J], direkte Methoden
Strukturverfeinerung		SHELXL 97 [J], Methode der kleinsten Fehlerquadrate; vollständige Matrix; Basis: $F_o^2$ -Werte; anisotrope Temperaturfaktoren
Anzahl verfeinerter Parameter		127
Anzahl der Einschränkungen		0
Restelektronendichte in $\text{e Å}^{-3}$		+ 5.64 / – 5.15
Gütwerte der Verfeinerung $R_1$ ( $F_o > 4 \sigma(F_o)$ )		0.070
	$R_1$	0.087
(alle Daten)	$wR_2$	0.193
	$\text{Goof}$	1.32

**Tabelle A.1.2.**

Ortskoordinaten und äquivalente Koeffizienten  $U_{\text{eq}}$  der anisotropen Auslenkungsparameter von  $(\text{TaCl}_5)(\alpha\text{-P}_4\text{S}_4)$ .

Atom	$x$	$y$	$z$	$U_{\text{eq}}$ in $\text{\AA}^2$
Ta(1)	0.3919(1)	0.25928(7)	0.16543(5)	0.0372(2)
Cl(10)	0.1471(9)	0.0047(5)	0.1142(4)	0.065(1)
Cl(11)	0.5996(8)	0.2103(6)	0.2944(4)	0.064(1)
Cl(12)	0.6474(8)	0.2472(6)	0.0563(4)	0.062(1)
Cl(13)	0.2527(7)	0.3813(5)	0.0569(3)	0.051(1)
Cl(14)	0.2020(8)	0.3407(6)	0.2953(3)	0.055(1)
P(1)	0.6787(6)	0.5605(4)	0.2490(3)	0.0380(8)
P(2)	0.8452(8)	0.9287(5)	0.3361(4)	0.052(1)
P(3)	0.7296(8)	0.6100(5)	0.4296(3)	0.050(1)
P(4)	1.1325(7)	0.8303(5)	0.3301(4)	0.047(1)
S(12)	0.6079(7)	0.7544(5)	0.2168(3)	0.049(1)
S(14)	0.9942(7)	0.6251(5)	0.2088(3)	0.0435(9)
S(23)	0.6926(9)	0.8343(6)	0.4593(4)	0.061(1)
S(34)	1.0691(8)	0.7020(5)	0.4523(3)	0.055(1)

**Tabelle A.1.3.** Thermische Auslenkungsparameter  $U_{ij}$  von  $(\text{TaCl}_5)(\alpha\text{-P}_4\text{S}_4)$ ,  $T = 20\text{ }^\circ\text{C}$ .

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{12}$	$U_{13}$	$U_{23}$
Ta(1)	0.0398(3)	0.0362(3)	0.0381(3)	0.0183(2)	−0.0009(2)	0.0070(2)
Cl(10)	0.073(3)	0.045(2)	0.061(3)	0.010(2)	−0.007(2)	0.005(2)
Cl(11)	0.064(3)	0.063(2)	0.072(3)	0.033(2)	−0.014(2)	0.023(2)
Cl(12)	0.056(2)	0.063(2)	0.074(3)	0.027(2)	0.031(2)	0.014(2)
Cl(13)	0.057(2)	0.062(2)	0.042(2)	0.031(2)	−0.001(2)	0.018(2)
Cl(14)	0.062(2)	0.070(2)	0.044(2)	0.038(2)	0.006(2)	0.011(2)
P(1)	0.043(2)	0.037(2)	0.036(2)	0.020(1)	−0.002(2)	0.004(1)
P(2)	0.064(3)	0.044(2)	0.054(2)	0.032(2)	0.000(2)	0.006(2)
P(3)	0.058(3)	0.055(2)	0.037(2)	0.017(2)	0.006(2)	0.015(2)
P(4)	0.042(2)	0.044(2)	0.052(2)	0.018(2)	−0.003(2)	0.004(2)
S(12)	0.060(2)	0.051(2)	0.047(2)	0.035(2)	−0.004(2)	0.010(2)
S(14)	0.045(2)	0.047(2)	0.045(2)	0.026(2)	0.006(2)	0.006(2)
S(23)	0.067(3)	0.074(3)	0.049(2)	0.039(2)	0.006(2)	0.000(2)
S(34)	0.062(3)	0.061(2)	0.046(2)	0.031(2)	−0.009(2)	0.013(2)

**Tabelle A.1.4.**Kristallographische Daten und Angaben zur Strukturbestimmung für  $(\text{TaCl}_5)_2(\beta\text{-P}_4\text{S}_4)$ .

Summenformel		$\text{Cl}_{10}\text{Ta}_2\text{P}_4\text{S}_4$
Molare Masse in $\text{g mol}^{-1}$		968.58
Kristallsystem, Raumgruppe		monoklin, $P2_1/n$ (Nr. 14)
Formeleinheiten pro Elementarzelle $Z$		4
Meßtemperatur in K	$T$	293(2)
Gitterparameter in Å bzw. Grad	$a$	6.304(2)
	$b$	13.071(3)
	$c$	26.552(6)
	$\beta$	93.74(3)
Zellvolumen in Å <sup>3</sup>	$V$	2183(1)
Berechnete Dichte in $\text{g cm}^{-3}$	$\rho$	2.95
Kristallgröße in mm		$0.20 \times 0.14 \times 0.07$
Meßgerät		Bildplattendiffraktometer (IPDS-I, Stoe) Graphit-Monochromator MoK $_{\alpha}$ -Strahlung ( $\lambda = 0.71073$ Å)
Meßbereich in Grad	$2\theta$	4.4 – 51.6 $-7 \leq h \leq 7$ $-16 \leq k \leq 15$ $-32 \leq l \leq 32$
Absorptionskorrektur		numerisch; auf Grundlage äquivalenter Reflexe Optimierung der zuvor optisch ermittelten Kristallgestalt [D, E]
Absorptionskoeffizient in $\text{mm}^{-1}$	$\mu$ (MoK $_{\alpha}$ )	11.9
Anzahl gemessener Reflexe (unabhängig)		14498 (4166)
Gütwerte der Mittelung	$R_{\text{int}}, R_{\sigma}$	0.029, 0.025
Strukturlösung		SHELXS 97 [J], direkte Methoden
Strukturverfeinerung		SHELXL 97 [J], Methode der kleinsten Fehlerquadrate; vollständige Matrix; Basis: $F_o^2$ -Werte; anisotrope Temperaturfaktoren
Anzahl verfeinerter Parameter		181
Anzahl der Einschränkungen		0
Restelektronendichte in $\text{e Å}^{-3}$		+ 0.70 / – 0.52
Gütwerte der Verfeinerung $R_1$ ( $F_o > 4 \sigma(F_o)$ )		0.020
	$R_1$	0.027
(alle Daten)	$wR_2$	0.041
	$\text{Goof}$	1.01

**Tabelle A.1.5.**

Ortskoordinaten und äquivalente Koeffizienten  $U_{\text{eq}}$  der anisotropen Auslenkungsparameter von  $(\text{TaCl}_5)_2(\beta\text{-P}_4\text{S}_4)$ .

Atom	$x$	$y$	$z$	$U_{\text{eq}}$ in $\text{\AA}^2$
Ta(1)	0.17931(3)	0.88769(1)	0.200116(5)	0.03029(5)
Cl(10)	0.3271(3)	0.8614(1)	0.12583(4)	0.0643(4)
Cl(11)	0.3606(2)	1.0343(1)	0.22717(5)	0.0561(3)
Cl(12)	-0.1067(2)	0.9902(1)	0.17455(4)	0.0563(3)
Cl(13)	-0.0546(2)	0.7500(1)	0.19958(5)	0.0532(3)
Cl(14)	0.4254(2)	0.7880(1)	0.24852(5)	0.0558(3)
Ta(2)	0.22593(3)	0.70805(1)	0.474223(6)	0.03459(5)
Cl(20)	0.3740(3)	0.6074(1)	0.53601(6)	0.0823(5)
Cl(21)	-0.0722(2)	0.7612(1)	0.51478(4)	0.0502(3)
Cl(22)	0.3887(2)	0.86400(9)	0.49818(4)	0.0497(3)
Cl(23)	0.4790(2)	0.6892(1)	0.41498(5)	0.0579(3)
Cl(24)	0.0133(3)	0.5916(1)	0.42916(6)	0.0631(4)
P(1)	0.0482(2)	0.91117(8)	0.29601(3)	0.0291(2)
P(2)	0.0679(2)	0.84179(8)	0.40126(3)	0.0295(2)
P(3)	0.3047(2)	0.93037(9)	0.35855(4)	0.0349(2)
P(4)	-0.0891(2)	1.08232(9)	0.38120(4)	0.0434(3)
S(12)	-0.0601(2)	0.77795(8)	0.33220(4)	0.0369(2)
S(14)	-0.1621(2)	1.03278(9)	0.30522(4)	0.0404(3)
S(24)	-0.1395(2)	0.95239(9)	0.42769(4)	0.0394(3)
S(34)	0.2510(2)	1.07873(9)	0.38233(4)	0.0483(3)

**Tabelle A.1.6.** Thermische Auslenkungsparameter  $U_{ij}$  von  $(\text{TaCl}_5)_2(\beta\text{-P}_4\text{S}_4)$ ,  $T = 20\text{ }^\circ\text{C}$ .

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{12}$	$U_{13}$	$U_{23}$
Ta(1)	0.0349(1)	0.03094(9)	0.02551(8)	−0.00354(7)	0.00602(6)	−0.00276(6)
Cl(10)	0.087(1)	0.0684(8)	0.0411(6)	−0.0101(8)	0.0335(6)	−0.0111(6)
Cl(11)	0.0588(9)	0.0450(7)	0.0647(7)	−0.0198(6)	0.0057(6)	−0.0122(5)
Cl(12)	0.0579(9)	0.0616(8)	0.0483(6)	0.0144(7)	−0.0039(6)	0.0129(5)
Cl(13)	0.0571(8)	0.0429(6)	0.0606(7)	−0.0200(6)	0.0118(6)	−0.0096(5)
Cl(14)	0.0497(8)	0.0620(8)	0.0558(7)	0.0227(6)	0.0040(5)	0.0004(6)
Ta(2)	0.0374(1)	0.0360(1)	0.03010(8)	0.00335(8)	0.00014(7)	0.00277(7)
Cl(20)	0.090(1)	0.085(1)	0.0688(9)	0.0132(9)	−0.0198(8)	0.0360(8)
Cl(21)	0.0451(7)	0.0716(8)	0.0353(5)	−0.0008(6)	0.0134(5)	0.0025(5)
Cl(22)	0.0434(7)	0.0522(7)	0.0535(6)	−0.0059(6)	0.0020(5)	−0.0144(5)
Cl(23)	0.0521(8)	0.0650(8)	0.0584(7)	0.0188(7)	0.0165(6)	−0.0079(6)
Cl(24)	0.069(1)	0.0437(7)	0.0755(8)	−0.0080(6)	−0.0072(7)	−0.0132(6)
P(1)	0.0336(6)	0.0308(5)	0.0231(4)	0.0023(4)	0.0036(4)	−0.0004(4)
P(2)	0.0338(6)	0.0313(5)	0.0238(4)	0.0029(4)	0.0039(4)	0.0001(4)
P(3)	0.0295(6)	0.0428(6)	0.0324(5)	−0.0013(5)	0.0025(4)	0.0004(4)
P(4)	0.0607(9)	0.0340(6)	0.03659(5)	0.0124(6)	0.0051(5)	−0.0044(4)
S(12)	0.0478(7)	0.0339(5)	0.0290(5)	−0.0063(5)	0.0014(4)	−0.0011(4)
S(14)	0.0471(7)	0.0406(6)	0.0330(5)	0.0149(5)	0.0002(4)	0.0009(4)
S(24)	0.0428(7)	0.0442(6)	0.0323(5)	0.0103(5)	0.0104(4)	−0.0016(4)
S(34)	0.0582(9)	0.0403(6)	0.0460(6)	−0.0131(6)	0.0003(5)	−0.0064(5)

**Tabelle A.1.7.**Kristallographische Daten und Angaben zur Strukturbestimmung für  $(\text{TaCl}_5)_2(\beta\text{-P}_4\text{Se}_4)$ .

Summenformel		$\text{Cl}_{10}\text{Ta}_2\text{P}_4\text{Se}_4$
Molare Masse in $\text{g mol}^{-1}$		1156.16
Kristallsystem, Raumgruppe		monoklin, $P2_1/n$ (Nr. 14)
Formeleinheiten pro Elementarzelle $Z$		4
Meßtemperatur in K	$T$	293(2)
Gitterparameter in Å bzw. Grad	$a$	6.360(2)
	$b$	13.322(3)
	$c$	26.710(6)
	$\beta$	93.81(3)
Zellvolumen in Å <sup>3</sup>	$V$	2258(1)
Berechnete Dichte in $\text{g cm}^{-3}$	$\rho$	3.40
Kristallgröße in mm		$0.14 \times 0.10 \times 0.07$
Meßgerät		Bildplattendiffraktometer (IPDS-I, Stoe) Graphit-Monochromator MoK $_{\alpha}$ -Strahlung ( $\lambda = 0.71073$ Å)
Meßbereich in Grad	$2\theta$	4.3 – 51.0 $-7 \leq h \leq 7$ $-16 \leq k \leq 16$ $-32 \leq l \leq 32$
Absorptionskorrektur		numerisch; auf Grundlage äquivalenter Reflexe Optimierung der zuvor optisch ermittelten Kristallgestalt [D, E]
Absorptionskoeffizient in $\text{mm}^{-1}$	$\mu$ (MoK $_{\alpha}$ )	17.58
Anzahl gemessener Reflexe (unabhängig)		14666 (3993)
Gütwerte der Mittelung	$R_{\text{int}}, R_{\sigma}$	0.026, 0.024
Strukturlösung		SHELXS 97 [J], direkte Methoden
Strukturverfeinerung		SHELXL 97 [J], Methode der kleinsten Fehlerquadrate; vollständige Matrix; Basis: $F_o^2$ -Werte; anisotrope Temperaturfaktoren
Anzahl verfeinerter Parameter		181
Anzahl der Einschränkungen		0
Restelektronendichte in $\text{e Å}^{-3}$		+ 0.96 / – 0.39
Gütwerte der Verfeinerung $R_1$ ( $F_o > 4 \sigma(F_o)$ )		0.020
	$R_1$	0.028
(alle Daten)	$wR_2$	0.045
	$Goof$	0.94

**Tabelle A.1.8.**

Ortskoordinaten und äquivalente Koeffizienten  $U_{\text{eq}}$  der anisotropen Auslenkungsparameter von  $(\text{TaCl}_5)_2(\beta\text{-P}_4\text{Se}_4)$ .

Atom	$x$	$y$	$z$	$U_{\text{eq}}$ in $\text{\AA}^2$
Ta(1)	0.17161(4)	0.89065(2)	0.198370(7)	0.03634(6)
Cl(10)	0.3089(3)	0.8659(2)	0.12330(6)	0.0729(5)
Cl(11)	0.3419(3)	1.0370(1)	0.22420(6)	0.0631(4)
Cl(12)	-0.1211(3)	0.9869(1)	0.17372(6)	0.0632(4)
Cl(13)	-0.0529(3)	0.7525(1)	0.19847(6)	0.0628(4)
Cl(14)	0.4251(3)	0.7955(1)	0.24436(6)	0.0648(4)
Ta(2)	0.21971(4)	0.70446(2)	0.473273(7)	0.04095(6)
Cl(20)	0.3620(4)	0.6030(2)	0.53417(8)	0.0889(6)
Cl(21)	-0.0749(3)	0.7565(1)	0.51420(5)	0.0564(4)
Cl(22)	0.3851(3)	0.8556(1)	0.49862(6)	0.0560(4)
Cl(23)	0.4704(3)	0.6853(1)	0.41475(6)	0.0640(4)
Cl(24)	0.0057(3)	0.5920(1)	0.42804(7)	0.0672(4)
P(1)	0.0408(2)	0.90952(9)	0.29386(4)	0.0340(3)
P(2)	0.0597(2)	0.83702(9)	0.40146(4)	0.0354(3)
P(3)	0.2918(2)	0.9206(1)	0.35699(5)	0.0399(3)
P(4)	-0.0961(3)	1.0869(1)	0.38289(5)	0.0489(4)
Se(12)	-0.0800(1)	0.76748(4)	0.32919(2)	0.0445(1)
Se(14)	-0.1817(1)	1.03786(4)	0.30235(2)	0.0464(1)
Se(24)	-0.1577(1)	0.95184(4)	0.43204(2)	0.0456(1)
Se(34)	0.2633(1)	1.07730(4)	0.38351(2)	0.0537(2)



**Tabelle A.1.9.** Thermische Auslenkungsparameter  $U_{ij}$  von  $(\text{TaCl}_5)_2(\beta\text{-P}_4\text{Se}_4)$ ,  $T = 20\text{ °C}$ .

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{12}$	$U_{13}$	$U_{23}$
Ta(1)	0.0394(1)	0.0392(1)	0.03091(9)	−0.00391(8)	0.00553(8)	−0.00286(7)
Cl(10)	0.090(2)	0.087(1)	0.0451(7)	−0.010(1)	0.0323(8)	−0.0105(7)
Cl(11)	0.066(1)	0.0524(8)	0.0704(9)	−0.0223(7)	0.0041(8)	−0.0085(7)
Cl(12)	0.059(1)	0.076(1)	0.0535(8)	0.0158(8)	−0.0056(7)	0.0101(7)
Cl(13)	0.071(1)	0.0519(8)	0.0673(9)	−0.0249(7)	0.0158(8)	−0.0137(7)
Cl(14)	0.057(1)	0.077(1)	0.0612(8)	0.0274(8)	0.0035(8)	−0.0007(7)
Ta(2)	0.0421(1)	0.0449(1)	0.0356(1)	0.00400(9)	0.00078(9)	0.00347(8)
Cl(20)	0.094(2)	0.092(1)	0.078(1)	0.015(1)	−0.019(1)	0.040(1)
Cl(21)	0.050(1)	0.079(1)	0.0420(6)	−0.0007(7)	0.0147(6)	0.0036(6)
Cl(22)	0.0468(9)	0.0640(9)	0.0571(7)	−0.0072(6)	0.0031(7)	−0.0137(6)
Cl(23)	0.058(1)	0.074(1)	0.0624(8)	0.0191(8)	0.0170(7)	−0.0060(7)
Cl(24)	0.073(1)	0.0499(8)	0.077(1)	−0.0084(7)	−0.0055(9)	−0.0107(7)
P(1)	0.0390(8)	0.0367(6)	0.0293(5)	0.0036(5)	0.0040(5)	−0.0007(4)
P(2)	0.0384(8)	0.0388(6)	0.0293(5)	0.0033(5)	0.0039(5)	−0.0002(4)
P(3)	0.0353(8)	0.0467(7)	0.0376(6)	0.0002(5)	0.0022(6)	−0.0010(5)
P(4)	0.063(1)	0.0411(7)	0.0431(7)	0.0119(6)	0.0052(7)	−0.0050(5)
Se(12)	0.0556(4)	0.0413(3)	0.0363(2)	−0.0069(2)	0.0015(2)	−0.0016(2)
Se(14)	0.0528(4)	0.0467(3)	0.0393(2)	0.0158(2)	−0.0001(2)	0.0004(2)
Se(24)	0.0471(4)	0.0534(3)	0.0372(2)	0.0105(2)	0.0101(2)	−0.0016(2)
Se(34)	0.0587(4)	0.0470(3)	0.0549(3)	−0.0128(3)	0.0002(3)	−0.0082(2)

**Tabelle A.1.10.**Kristallographische Daten und Angaben zur Strukturbestimmung für  $(\text{NbCl}_5)_2(\beta\text{-P}_4\text{S}_4)$ .

Summenformel		$\text{Cl}_{10}\text{Nb}_2\text{P}_4\text{S}_4$
Molare Masse in $\text{g mol}^{-1}$		792.50
Kristallsystem, Raumgruppe		monoklin, $P2_1/n$ (Nr. 14)
Formeleinheiten pro Elementarzelle $Z$		4
Meßtemperatur in K	$T$	293(2)
Gitterparameter in Å bzw. Grad	$a$	6.266(2)
	$b$	13.017(3)
	$c$	26.459(6)
	$\beta$	93.74(3)
Zellvolumen in Å <sup>3</sup>	$V$	2153(1)
Berechnete Dichte in $\text{g cm}^{-3}$	$\rho$	2.44
Kristallgröße in mm		$0.25 \times 0.12 \times 0.09$
Meßgerät		Bildplattendiffraktometer (IPDS-I, Stoe) Graphit-Monochromator MoK $_{\alpha}$ -Strahlung ( $\lambda = 0.71073$ Å)
Meßbereich in Grad	$2\theta$	3.5 – 51.0 $-6 \leq h \leq 7$ $-15 \leq k \leq 15$ $-31 \leq l \leq 29$
Absorptionskorrektur		numerisch; auf Grundlage äquivalenter Reflexe Optimierung der zuvor optisch ermittelten Kristallgestalt [D, E]
Absorptionskoeffizient in $\text{mm}^{-1}$	$\mu$ (MoK $_{\alpha}$ )	2.97
Anzahl gemessener Reflexe (unabhängig)		12568 (3782)
Gütwerte der Mittelung	$R_{\text{int}}, R_{\sigma}$	0.035, 0.033
Strukturlösung		SHELXS 97 [J], direkte Methoden
Strukturverfeinerung		SHELXL 97 [J], Methode der kleinsten Fehlerquadrate; vollständige Matrix; Basis: $F_o^2$ -Werte; anisotrope Temperaturfaktoren
Anzahl verfeinerter Parameter		181
Anzahl der Einschränkungen		0
Restelektronendichte in $\text{e Å}^{-3}$		+ 0.39 / – 0.28
Gütwerte der Verfeinerung $R_1$ ( $F_o > 4 \sigma(F_o)$ )		0.023
	$R_1$	0.035
(alle Daten)	$wR_2$	0.047
	$Goof$	0.94

**Tabelle A.1.11.**

Ortskoordinaten und äquivalente Koeffizienten  $U_{\text{eq}}$  der anisotropen Auslenkungsparameter von  $(\text{NbCl}_5)_2(\beta\text{-P}_4\text{S}_4)$ .

Atom	$x$	$y$	$z$	$U_{\text{eq}}$ in $\text{\AA}^2$
Nb(1)	0.18200(5)	0.88761(2)	0.19988(1)	0.03290(8)
Cl(10)	0.3360(2)	0.86018(8)	0.12608(4)	0.0685(3)
Cl(11)	0.3631(2)	1.03420(7)	0.22811(4)	0.0587(3)
Cl(12)	-0.1043(2)	0.99173(7)	0.17470(4)	0.0591(3)
Cl(13)	-0.0567(2)	0.75092(6)	0.19952(4)	0.0560(3)
Cl(14)	0.4246(2)	0.78660(7)	0.24918(4)	0.0586(3)
Nb(2)	0.22804(5)	0.70661(2)	0.47478(1)	0.03708(8)
Cl(20)	0.3769(2)	0.60634(10)	0.53712(5)	0.0867(4)
Cl(21)	-0.0731(2)	0.76058(7)	0.51458(3)	0.0530(2)
Cl(22)	0.3889(2)	0.86436(7)	0.49797(4)	0.0516(2)
Cl(23)	0.4813(2)	0.68883(8)	0.41502(4)	0.0609(3)
Cl(24)	0.0146(2)	0.59085(7)	0.42888(4)	0.0662(3)
P(1)	0.0499(1)	0.91128(5)	0.29602(3)	0.0317(2)
P(2)	0.0693(1)	0.84100(5)	0.40153(3)	0.0318(2)
P(3)	0.3071(2)	0.92992(6)	0.35870(3)	0.0371(2)
P(4)	-0.0870(2)	1.08276(6)	0.38162(3)	0.0457(2)
S(12)	-0.0603(2)	0.77744(6)	0.33230(3)	0.0392(2)
S(14)	-0.1606(2)	1.03330(6)	0.30552(3)	0.0427(2)
S(24)	-0.1383(2)	0.95228(6)	0.42813(3)	0.0414(2)
S(34)	0.2541(2)	1.07876(6)	0.38278(4)	0.0500(2)

**Tabelle A.1.12.** Thermische Auslenkungsparameter  $U_{ij}$  von  $(\text{NbCl}_5)_2(\beta\text{-P}_4\text{S}_4)$ ,  $T = 20\text{ °C}$ .

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{12}$	$U_{13}$	$U_{23}$
Nb(1)	0.0372(2)	0.0341(1)	0.0280(1)	−0.0036(1)	0.0064(1)	−0.0029(1)
Cl(10)	0.0930(9)	0.0715(6)	0.0448(5)	−0.0101(5)	0.0352(6)	−0.0114(4)
Cl(11)	0.0618(7)	0.0473(5)	0.0672(6)	−0.0200(4)	0.0052(5)	−0.0121(4)
Cl(12)	0.0604(8)	0.0648(6)	0.0510(5)	0.0140(5)	−0.0054(5)	0.0124(4)
Cl(13)	0.0585(7)	0.0459(4)	0.0643(6)	−0.0190(4)	0.0108(5)	−0.0091(4)
Cl(14)	0.0531(7)	0.0655(5)	0.0573(5)	0.0243(4)	0.0041(5)	0.0016(4)
Nb(2)	0.0395(2)	0.0390(1)	0.0324(2)	0.0035(1)	0.0002(1)	0.0031(1)
Cl(20)	0.093(1)	0.0904(8)	0.0740(8)	0.0137(7)	−0.0191(7)	0.0396(6)
Cl(21)	0.0465(6)	0.0751(6)	0.0388(4)	−0.0013(4)	0.0136(4)	0.0026(4)
Cl(22)	0.0448(6)	0.0544(5)	0.0557(5)	−0.0063(4)	0.0028(5)	−0.0140(4)
Cl(23)	0.0556(7)	0.0683(6)	0.0605(6)	0.0189(5)	0.0177(5)	−0.0075(4)
Cl(24)	0.0714(8)	0.0473(5)	0.0783(7)	−0.0092(4)	−0.0078(6)	−0.0140(4)
P(1)	0.0361(5)	0.0329(4)	0.0263(4)	0.0033(3)	0.0037(4)	−0.0001(3)
P(2)	0.0348(5)	0.0345(4)	0.0265(4)	0.0034(3)	0.0043(4)	0.0004(3)
P(3)	0.0317(5)	0.0457(4)	0.0341(4)	−0.0009(3)	0.0030(4)	0.0003(3)
P(4)	0.0614(7)	0.0373(4)	0.0385(5)	0.0129(4)	0.0043(5)	−0.0043(3)
S(12)	0.0492(6)	0.0367(4)	0.0315(4)	−0.0066(3)	0.0017(4)	−0.0015(3)
S(14)	0.0482(6)	0.0435(4)	0.0360(4)	0.0149(4)	0.0002(4)	0.0012(3)
S(24)	0.0446(6)	0.0467(4)	0.0338(4)	0.0098(3)	0.0104(4)	−0.0013(3)
S(34)	0.0593(7)	0.0417(4)	0.0488(5)	−0.0132(4)	0.0008(5)	−0.0064(4)

**Tabelle A.1.13.**Kristallographische Daten und Angaben zur Strukturbestimmung für  $(\text{NbCl}_5)_2(\beta\text{-P}_4\text{Se}_4)$ .

Summenformel		$\text{Cl}_{10}\text{Nb}_2\text{P}_4\text{Se}_4$
Molare Masse in $\text{g mol}^{-1}$		980.08
Kristallsystem, Raumgruppe		monoklin, $P2_1/n$ (Nr. 14)
Formeleinheiten pro Elementarzelle $Z$		4
Meßtemperatur in K	$T$	293(2)
Gitterparameter in Å bzw. Grad	$a$	6.334(2)
	$b$	13.267(6)
	$c$	26.583(7)
	$\beta$	93.71(3)
Zellvolumen in Å <sup>3</sup>	$V$	2229(2)
Berechnete Dichte in $\text{g cm}^{-3}$	$\rho$	2.92
Kristallgröße in mm		$0.34 \times 0.06 \times 0.06$
Meßgerät		Bildplattendiffraktometer (IPDS-II, Stoe) Graphit-Monochromator MoK $_{\alpha}$ -Strahlung ( $\lambda = 0.71073$ Å)
Meßbereich in Grad	$2\theta$	3.1 – 58.4 $-8 \leq h \leq 7$ $-18 \leq k \leq 18$ $-36 \leq l \leq 36$
Absorptionskorrektur		numerisch; auf Grundlage äquivalenter Reflexe Optimierung der zuvor optisch ermittelten Kristallgestalt [D, E]
Absorptionskoeffizient in $\text{mm}^{-1}$	$\mu$ (MoK $_{\alpha}$ )	9.03
Anzahl gemessener Reflexe (unabhängig)		21017 (5951)
Gütwerte der Mittelung	$R_{\text{int}}, R_{\sigma}$	0.116, 0.085
Strukturlösung		SHELXS 97 [J], direkte Methoden
Strukturverfeinerung		SHELXL 97 [J], Methode der kleinsten Fehlerquadrate; vollständige Matrix; Basis: $F_o^2$ -Werte; anisotrope Temperaturfaktoren
Anzahl verfeinerter Parameter		181
Anzahl der Einschränkungen		0
Restelektronendichte in $\text{e Å}^{-3}$		+ 0.84 / – 0.86
Gütwerte der Verfeinerung $R_1$ ( $F_o > 4 \sigma(F_o)$ )		0.045
	$R_1$	0.078
(alle Daten)	$wR_2$	0.109
	$Goof$	0.93

**Tabelle A.1.14.**

Ortskoordinaten und äquivalente Koeffizienten  $U_{\text{eq}}$  der anisotropen Auslenkungsparameter von  $(\text{NbCl}_5)_2(\beta\text{-P}_4\text{Se}_4)$ .

Atom	$x$	$y$	$z$	$U_{\text{eq}}$ in $\text{\AA}^2$
Nb(1)	0.17410(9)	0.89148(4)	0.19769(2)	0.0382(1)
Cl(10)	0.3141(4)	0.8656(2)	0.12301(6)	0.0750(6)
Cl(11)	0.3419(4)	1.0382(2)	0.22464(7)	0.0653(5)
Cl(12)	-0.1205(3)	0.9884(2)	0.17357(6)	0.0651(5)
Cl(13)	-0.0535(3)	0.7533(2)	0.19848(7)	0.0645(5)
Cl(14)	0.4252(3)	0.7956(2)	0.24472(7)	0.0679(5)
Nb(2)	0.2215(1)	0.70358(5)	0.47361(2)	0.0429(2)
Cl(20)	0.3626(5)	0.6022(2)	0.53498(9)	0.0935(8)
Cl(21)	-0.0755(3)	0.7571(2)	0.51372(5)	0.0586(5)
Cl(22)	0.3851(3)	0.8565(2)	0.49837(6)	0.0577(4)
Cl(23)	0.4714(3)	0.6857(2)	0.41447(7)	0.0663(5)
Cl(24)	0.0053(4)	0.5924(2)	0.42738(8)	0.0699(5)
P(1)	0.0419(3)	0.9105(1)	0.29357(5)	0.0368(3)
P(2)	0.0611(2)	0.8372(1)	0.40140(5)	0.0366(3)
P(3)	0.2933(3)	0.9213(1)	0.35704(5)	0.0412(4)
P(4)	-0.0954(3)	1.0881(1)	0.38283(6)	0.0503(4)
Se(12)	-0.0796(1)	0.76770(5)	0.32885(2)	0.0450(2)
Se(14)	-0.1812(1)	1.03906(5)	0.30216(2)	0.0483(2)
Se(24)	-0.1574(1)	0.95225(6)	0.43203(2)	0.0470(2)
Se(34)	0.2649(1)	1.07849(6)	0.38368(3)	0.0551(2)

**Tabelle A.1.15.** Thermische Auslenkungsparameter  $U_{ij}$  von  $(\text{NbCl}_5)_2(\beta\text{-P}_4\text{Se}_4)$ ,  $T = 20\text{ }^\circ\text{C}$ .

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{12}$	$U_{13}$	$U_{23}$
Nb(1)	0.0421(3)	0.0403(3)	0.0326(2)	−0.0045(3)	0.0061(2)	−0.0031(2)
Cl(10)	0.098(2)	0.084(2)	0.0467(7)	−0.009(1)	0.0332(9)	−0.0105(9)
Cl(11)	0.070(1)	0.054(1)	0.072(1)	−0.021(1)	0.0049(9)	−0.0102(8)
Cl(12)	0.063(1)	0.077(1)	0.0540(8)	0.015(1)	−0.0066(8)	0.0111(8)
Cl(13)	0.074(1)	0.053(1)	0.0676(9)	−0.025(1)	0.0172(9)	−0.0132(8)
Cl(14)	0.064(1)	0.078(1)	0.0624(9)	0.030(1)	0.0039(8)	0.0005(9)
Nb(2)	0.0453(3)	0.0462(3)	0.0368(2)	0.0047(3)	0.0013(2)	0.0034(2)
Cl(20)	0.098(2)	0.099(2)	0.081(1)	0.019(2)	−0.015(1)	0.042(1)
Cl(21)	0.052(1)	0.081(1)	0.0446(7)	−0.001(1)	0.0152(7)	0.0027(7)
Cl(22)	0.0485(9)	0.066(1)	0.0587(8)	−0.0052(9)	0.0028(7)	−0.0141(8)
Cl(23)	0.062(1)	0.074(1)	0.0654(9)	0.020(1)	0.0197(9)	−0.0057(9)
Cl(24)	0.076(1)	0.053(1)	0.080(1)	−0.010(1)	−0.004(1)	−0.0122(9)
P(1)	0.0431(8)	0.0373(8)	0.0302(5)	0.0036(7)	0.0048(5)	−0.0021(5)
P(2)	0.0391(8)	0.0402(8)	0.0306(5)	0.0027(7)	0.0039(5)	0.0006(5)
P(3)	0.0374(8)	0.048(1)	0.0383(6)	0.0007(8)	0.0044(6)	−0.0003(6)
P(4)	0.064(1)	0.043(1)	0.0444(7)	0.0120(9)	0.0048(7)	−0.0062(7)
Se(12)	0.0567(4)	0.0417(4)	0.0364(2)	−0.0071(3)	0.0017(2)	−0.0015(2)
Se(14)	0.0547(4)	0.0483(4)	0.0413(3)	0.0158(3)	0.0002(3)	0.0003(3)
Se(24)	0.0487(4)	0.0545(4)	0.0386(3)	0.0103(3)	0.0105(2)	−0.0022(3)
Se(34)	0.0606(4)	0.0479(4)	0.0562(3)	−0.0128(4)	0.0009(3)	−0.0084(3)

**Tabelle A.1.16.**Kristallographische Daten und Angaben zur Strukturbestimmung für  $(\text{TaBr}_5)_2(\beta\text{-P}_4\text{S}_4)\cdot(\text{CS}_2)_{0.5}$ 

Summenformel		$\text{Br}_{10}\text{Ta}_2\text{P}_4\text{S}_4\cdot\text{C}_{0.5}\text{S}_{1.0}$
Molare Masse in $\text{g mol}^{-1}$		1451.16
Kristallsystem, Raumgruppe		monoklin, $P2/c$ (Nr. 13)
Formeleinheiten pro Elementarzelle $Z$		4
Meßtemperatur in K	$T$	293(2)
Gitterparameter in Å bzw. Grad	$a$	20.198(6)
	$b$	6.601(3)
	$c$	20.370(6)
	$\beta$	99.64(3)
Zellvolumen in Å <sup>3</sup>	$V$	2678(2)
Berechnete Dichte in $\text{g cm}^{-3}$	$\rho$	3.60
Kristallgröße in mm		$0.14 \times 0.06 \times 0.05$
Meßgerät		Bildplattendiffraktometer (IPDS-I, Stoe) Graphit-Monochromator MoK $_{\alpha}$ -Strahlung ( $\lambda = 0.71073$ Å)
Meßbereich in Grad	$2\theta$	4.1 – 51.2 $-24 \leq h \leq 24$ $-7 \leq k \leq 7$ $-24 \leq l \leq 24$
Absorptionskorrektur		numerisch; auf Grundlage äquivalenter Reflexe Optimierung der zuvor optisch ermittelten Kristallgestalt [D, E]
Absorptionskoeffizient in $\text{mm}^{-1}$	$\mu$ (MoK $_{\alpha}$ )	23.7
Anzahl gemessener Reflexe (unabhängig)		17509 (4958)
Gütwerte der Mittelung	$R_{\text{int}}, R_{\sigma}$	0.103, 0.097
Strukturlösung		SHELXS 97 [J], direkte Methoden
Strukturverfeinerung		SHELXL 97 [J], Methode der kleinsten Fehlerquadrate; vollständige Matrix; Basis: $F_o^2$ -Werte; anisotrope Temperaturfaktoren / CS <sub>2</sub> : isotrope Temperaturfaktoren
Anzahl verfeinerter Parameter		194
Anzahl der Einschränkungen		2
Restelektronendichte in $\text{e Å}^{-3}$		+ 2.00 / – 2.07
Gütwerte der Verfeinerung $R_1$ ( $F_o > 4 \sigma(F_o)$ )		0.050
	$R_1$	0.092
(alle Daten)	$wR_2$	0.118
	$\text{Goof}$	0.97



**Tabelle A.1.17.**

Ortskoordinaten und äquivalente Koeffizienten  $U_{\text{eq}}$  der anisotropen Auslenkungsparameter von  $(\text{TaBr}_5)_2(\beta\text{-P}_4\text{S}_4)\cdot(\text{CS}_2)_{0.5}$ .

Atom	$x$	$y$	$z$	$U_{\text{eq}}$ in $\text{\AA}^2$
Ta(1)	0.12847(3)	−0.2679(1)	0.18326(3)	0.0391(2)
Br(10)	0.0959(1)	−0.4382(3)	0.2778(1)	0.0637(5)
Br(11)	0.04193(9)	−0.4120(3)	0.09280(9)	0.0495(4)
Br(12)	0.0561(1)	0.0358(3)	0.1838(1)	0.0552(5)
Br(13)	0.2244(1)	−0.0645(3)	0.2377(1)	0.0583(5)
Br(14)	0.2085(1)	−0.5299(3)	0.1576(1)	0.0553(5)
Ta(2)	0.37210(3)	−0.2624(1)	−0.05935(3)	0.0410(2)
Br(20)	0.4671(1)	−0.4254(4)	−0.0932(1)	0.0638(5)
Br(21)	0.3729(1)	0.0533(3)	−0.1239(1)	0.0576(5)
Br(22)	0.2812(1)	−0.3973(3)	−0.1464(1)	0.0546(5)
Br(23)	0.3444(1)	−0.5324(3)	0.0178(1)	0.0540(5)
Br(24)	0.42612(9)	−0.0752(3)	0.0409(1)	0.0566(5)
P(1)	0.1634(2)	−0.1098(6)	0.0719(2)	0.0364(9)
P(2)	0.2583(2)	−0.1083(6)	−0.0225(2)	0.0366(9)
P(3)	0.1737(2)	−0.3213(7)	−0.0129(2)	0.042(1)
P(4)	0.1089(2)	0.1009(8)	−0.0743(2)	0.049(1)
S(12)	0.2655(2)	−0.0206(7)	0.0788(2)	0.051(1)
S(14)	0.1013(2)	0.1248(7)	0.0276(2)	0.045(1)
S(24)	0.2123(2)	0.1297(7)	−0.0815(2)	0.048(1)
S(34)	0.0978(2)	−0.2192(8)	−0.0857(2)	0.053(1)
S(1)	0.3990(8)	0.212(2)	0.2056(8)	0.099(4)
S(2)	0.4018(8)	0.660(3)	0.2178(8)	0.101(4)
C(1)	0.402(2)	0.437(3)	0.212(2)	0.06(1)

**Tabelle A.1.18.**Thermische Auslenkungsparameter  $U_{ij}$  von  $(\text{TaBr}_5)_2(\beta\text{-P}_4\text{S}_4)\cdot(\text{CS}_2)_{0.5}$ ,  $T = 20\text{ }^\circ\text{C}$ .

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{12}$	$U_{13}$	$U_{23}$
Ta(1)	0.0457(4)	0.0346(4)	0.0367(3)	0.0002(3)	0.0060(3)	0.0019(3)
Br(10)	0.083(1)	0.065(1)	0.046(1)	−0.006(1)	0.019(1)	0.014(1)
Br(11)	0.0470(9)	0.044(1)	0.056(1)	−0.0021(8)	0.0020(8)	−0.0072(8)
Br(12)	0.064(1)	0.044(1)	0.060(1)	0.0099(9)	0.0148(9)	−0.0049(9)
Br(13)	0.062(1)	0.059(1)	0.050(1)	−0.014(1)	−0.0007(9)	−0.005(1)
Br(14)	0.058(1)	0.045(1)	0.062(1)	0.0150(9)	0.0065(9)	0.0038(9)
Ta(2)	0.0397(3)	0.0372(4)	0.0459(4)	0.0006(3)	0.0064(3)	0.0004(3)
Br(20)	0.053(1)	0.067(1)	0.073(1)	0.012(1)	0.017(1)	−0.005(1)
Br(21)	0.064(1)	0.046(1)	0.064(1)	−0.0027(9)	0.0122(9)	0.011(1)
Br(22)	0.058(1)	0.050(1)	0.052(1)	−0.0054(9)	−0.0024(8)	−0.0033(9)
Br(23)	0.059(1)	0.042(1)	0.060(1)	−0.0003(8)	0.0057(9)	0.0130(9)
Br(24)	0.050(1)	0.060(1)	0.058(1)	−0.0081(9)	0.0038(8)	−0.010(1)
P(1)	0.043(2)	0.031(2)	0.036(2)	0.002(2)	0.009(2)	0.001(2)
P(2)	0.039(2)	0.035(2)	0.037(2)	0.001(2)	0.007(2)	0.002(2)
P(3)	0.048(2)	0.032(2)	0.047(2)	−0.002(2)	0.007(2)	−0.005(2)
P(4)	0.048(2)	0.053(3)	0.044(2)	0.011(2)	0.008(2)	0.010(2)
S(12)	0.050(2)	0.057(3)	0.045(2)	−0.007(2)	0.006(2)	−0.006(2)
S(14)	0.054(2)	0.038(2)	0.045(2)	0.011(2)	0.012(2)	0.006(2)
S(24)	0.050(2)	0.043(2)	0.050(2)	0.006(2)	0.009(2)	0.010(2)
S(34)	0.054(2)	0.056(3)	0.046(2)	−0.005(2)	−0.002(2)	−0.013(2)

**Tabelle A.1.19.**

Kristallographische Daten und Angaben zur Strukturbestimmung  
für  $(\text{NbBr}_5)_2(\beta\text{-P}_4\text{S}_4)\cdot(\text{CS}_2)_{0.6}$

Summenformel		$\text{Br}_{10}\text{Nb}_2\text{P}_4\text{S}_4\cdot\text{C}_{0.6}\text{S}_{1.2}$
Molare Masse in $\text{g mol}^{-1}$		1282.69
Kristallsystem, Raumgruppe		monoklin, $P2/c$ (Nr. 13)
Formeleinheiten pro Elementarzelle $Z$		4
Meßtemperatur in K	$T$	293(2)
Gitterparameter in Å bzw. Grad	$a$	20.141(6)
	$b$	6.574(3)
	$c$	20.387(7)
	$\beta$	99.54(3)
Zellvolumen in Å <sup>3</sup>	$V$	2662(2)
Berechnete Dichte in $\text{g cm}^{-3}$	$\rho$	3.12
Kristallgröße in mm		$0.25 \times 0.12 \times 0.09$
Meßgerät		Bildplattendiffraktometer (IPDS-I, Stoe) Graphit-Monochromator MoK $_{\alpha}$ -Strahlung ( $\lambda = 0.71073$ Å)
Meßbereich in Grad	$2\theta$	4.1 – 51.0 $-24 \leq h \leq 24$ $-7 \leq k \leq 7$ $-24 \leq l \leq 24$
Absorptionskorrektur		numerisch; auf Grundlage äquivalenter Reflexe Optimierung der zuvor optisch ermittelten Kristallgestalt [D, E]
Absorptionskoeffizient in $\text{mm}^{-1}$	$\mu(\text{MoK}_{\alpha})$	16.4
Anzahl gemessener Reflexe (unabhängig)		17495 (4914)
Gütwerte der Mittelung	$R_{\text{int}}, R_{\sigma}$	0.160, 0.241
Strukturlösung		SHELXS 97 [J], direkte Methoden
Strukturverfeinerung		SHELXL 97 [J], Methode der kleinsten Fehlerquadrate; vollständige Matrix; Basis: $F_o^2$ -Werte; anisotrope Temperaturfaktoren / CS <sub>2</sub> : isotrope Temperaturfaktoren
Anzahl verfeinerter Parameter		194
Anzahl der Einschränkungen		2
Restelektronendichte in $\text{e Å}^{-3}$		+ 1.89 / – 1.53
Gütwerte der Verfeinerung $R_1$ ( $F_o > 4 \sigma(F_o)$ )		0.077
	$R_1$	0.171
(alle Daten)	$wR_2$	0.157
	$\text{Goof}$	0.89

**Tabelle A.1.20.**

Ortskoordinaten und äquivalente Koeffizienten  $U_{\text{eq}}$  der anisotropen Auslenkungsparameter von  $(\text{NbBr}_5)_2(\beta\text{-P}_4\text{S}_4)\cdot(\text{CS}_2)_{0.6}$ .

Atom	$x$	$y$	$z$	$U_{\text{eq}}$ in $\text{\AA}^2$
Nb(1)	0.1283(1)	−0.2692(4)	0.1849(1)	0.0394(6)
Br(10)	0.0945(2)	−0.4401(6)	0.2789(2)	0.0652(9)
Br(11)	0.0420(1)	−0.4092(5)	0.0921(1)	0.0481(8)
Br(12)	0.0559(2)	0.0382(5)	0.1852(2)	0.0546(8)
Br(13)	0.2249(2)	−0.0629(6)	0.2379(1)	0.0569(9)
Br(14)	0.2087(2)	−0.5306(5)	0.1580(2)	0.0556(9)
Nb(2)	0.3730(1)	−0.2630(5)	−0.0592(1)	0.0417(6)
Br(20)	0.4674(2)	−0.4289(7)	−0.0944(2)	0.068(1)
Br(21)	0.3731(2)	0.0558(6)	−0.1234(2)	0.0612(9)
Br(22)	0.2800(2)	−0.3963(6)	−0.1464(2)	0.0546(9)
Br(23)	0.3441(2)	−0.5321(5)	0.0183(2)	0.0559(9)
Br(24)	0.4261(1)	−0.0741(6)	0.0417(2)	0.0579(9)
P(1)	0.1631(3)	−0.109(1)	0.0731(3)	0.040(2)
P(2)	0.2587(3)	−0.107(1)	−0.0223(3)	0.039(2)
P(3)	0.1735(4)	−0.325(1)	−0.0120(3)	0.043(2)
P(4)	0.1083(4)	0.102(1)	−0.0738(4)	0.051(2)
S(12)	0.2658(3)	−0.024(1)	0.0781(3)	0.051(2)
S(14)	0.1009(3)	0.126(1)	0.0288(4)	0.048(2)
S(24)	0.2128(4)	0.130(1)	−0.0822(4)	0.050(2)
S(34)	0.0971(4)	−0.222(2)	−0.0860(4)	0.055(2)
S(1)	0.399(1)	0.217(3)	0.2106(9)	0.090(5)
S(2)	0.397(1)	0.659(3)	0.2148(9)	0.092(6)
C(1)	0.403(2)	0.438(3)	0.214(2)	0.034(9)

**Tabelle A.1.21.**Thermische Auslenkungsparameter  $U_{ij}$  von  $(\text{NbBr}_5)_2(\beta\text{-P}_4\text{S}_4)\cdot(\text{CS}_2)_{0.6}$ ,  $T = 20\text{ }^\circ\text{C}$ .

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{12}$	$U_{13}$	$U_{23}$
Nb(1)	0.036(1)	0.041(2)	0.042(1)	0.001(1)	0.009(1)	0.004(1)
Br(10)	0.071(2)	0.068(2)	0.061(2)	−0.005(2)	0.021(2)	0.015(2)
Br(11)	0.035(2)	0.048(2)	0.061(2)	−0.001(1)	0.007(1)	−0.009(2)
Br(12)	0.050(2)	0.049(2)	0.068(2)	0.010(2)	0.019(1)	−0.006(2)
Br(13)	0.047(2)	0.066(2)	0.054(2)	−0.016(2)	0.000(1)	−0.009(2)
Br(14)	0.044(2)	0.053(2)	0.070(2)	0.016(2)	0.010(1)	0.003(2)
Nb(2)	0.031(1)	0.044(2)	0.052(2)	0.002(1)	0.011(1)	0.003(1)
Br(20)	0.044(2)	0.076(3)	0.086(2)	0.016(2)	0.023(2)	−0.003(2)
Br(21)	0.056(2)	0.053(2)	0.076(2)	−0.003(2)	0.016(1)	0.013(2)
Br(22)	0.047(2)	0.053(2)	0.060(2)	−0.006(2)	−0.000(1)	−0.002(2)
Br(23)	0.047(2)	0.050(2)	0.070(2)	0.001(2)	0.006(2)	0.011(2)
Br(24)	0.041(2)	0.068(2)	0.064(2)	−0.012(2)	0.006(1)	−0.010(2)
P(1)	0.037(4)	0.040(5)	0.043(4)	0.006(3)	0.012(3)	0.004(3)
P(2)	0.032(3)	0.041(5)	0.043(4)	0.000(3)	0.006(3)	−0.006(3)
P(3)	0.045(4)	0.044(5)	0.043(4)	−0.002(3)	0.015(3)	−0.002(3)
P(4)	0.038(4)	0.054(6)	0.060(5)	0.009(4)	0.009(3)	0.017(4)
S(12)	0.038(4)	0.062(6)	0.053(4)	−0.013(4)	0.005(3)	−0.011(4)
S(14)	0.043(4)	0.038(5)	0.063(5)	0.010(3)	0.012(3)	0.007(4)
S(24)	0.042(4)	0.052(5)	0.060(4)	0.005(4)	0.016(3)	0.011(4)
S(34)	0.038(4)	0.071(6)	0.054(4)	−0.008(4)	0.001(3)	−0.017(4)

**Tabelle A.1.22.**Kristallographische Daten und Angaben zur Strukturbestimmung für (TaCl<sub>5</sub>)( $\alpha$ -P<sub>4</sub>S<sub>5</sub>).

Summenformel		Cl <sub>5</sub> TaP <sub>4</sub> S <sub>5</sub>	
Molare Masse in g mol <sup>-1</sup>		642.43	
Kristallsystem, Raumgruppe		triklin, $P\bar{1}$ (Nr. 2)	
Formeleinheiten pro Elementarzelle $Z$		2	
Meßtemperatur in K	$T$	293(2)	123(2)
Gitterparameter in Å bzw. Grad	$a$	6.501(2)	6.472(2)
	$b$	10.177(3)	10.083(3)
	$c$	12.856(3)	12.814(3)
	$\alpha$	97.71(3)	97.46(3)
	$\beta$	103.65(3)	103.86(3)
	$\gamma$	106.27(3)	106.91(3)
Zellvolumen in Å <sup>3</sup>	$V$	774.9(4)	758.6(4)
Berechnete Dichte in g cm <sup>-3</sup>	$\rho$	2.75	2.81
Kristallgröße in mm		0.25 × 0.18 × 0.08	
Meßgerät		Bildplattendiffraktometer (IPDS-I, Stoe) Graphit-Monochromator MoK $\alpha$ -Strahlung ( $\lambda = 0.71073$ Å)	
Meßbereich in Grad	$2\theta$	4.2 – 55.1	4.8 – 55.0
		$-8 \leq h \leq 8$	$-8 \leq h \leq 8$
		$-13 \leq k \leq 13$	$-13 \leq k \leq 13$
		$-16 \leq l \leq 16$	$-16 \leq l \leq 16$
Absorptionskorrektur		numerisch anhand einer optisch ermittelten Kristallgestalt [D]	
Absorptionskoeffizient in mm <sup>-1</sup>	$\mu$ (MoK $\alpha$ )	9.01	9.20
Anzahl gemessener Reflexe (unabhängig)		6588 (3312)	6422 (3218)
Gütwerte der Mittelung	$R_{\text{int}}, R_{\sigma}$	0.026, 0.030	0.025, 0.027
Strukturlösung		SHELXS 97 [J], direkte Methoden	
Strukturverfeinerung		SHELXL 97 [J], Methode der kleinsten Fehlerquadrate; vollständige Matrix; Basis: $F_o^2$ -Werte; anisotrope Temperaturfaktoren	
Anzahl verfeinerter Parameter		136	
Anzahl der Einschränkungen		0	
Restelektronendichte in e Å <sup>-3</sup>		+ 2.65 / – 2.65	+ 1.77 / – 0.61
Gütwerte der Verfeinerung $R_1$ ( $F_o > 4 \sigma(F_o)$ )		0.036	0.024
	$R_1$	0.039	0.026
(alle Daten)	$wR_2$	0.084	0.065
	$GooF$	1.03	1.07

**Tabelle A.1.23.**

Ortskoordinaten und äquivalente Koeffizienten  $U_{\text{eq}}$  der anisotropen Auslenkungsparameter von  $(\text{TaCl}_5)(\alpha\text{-P}_4\text{S}_5)$ ,  $T = 20\text{ }^\circ\text{C}$ .

Atom	$x$	$y$	$z$	$U_{\text{eq}}$ in $\text{\AA}^2$
Ta(1)	0.39068(4)	0.26249(2)	0.15276(2)	0.03274(9)
Cl(10)	0.0168(3)	0.1588(2)	0.0720(1)	0.0536(4)
Cl(11)	0.4870(3)	0.2355(2)	−0.0088(1)	0.0614(4)
Cl(12)	0.3880(3)	0.4879(2)	0.1456(2)	0.0627(5)
Cl(13)	0.3491(3)	0.2986(2)	0.3318(1)	0.0601(4)
Cl(14)	0.4746(3)	0.0603(2)	0.1858(2)	0.0563(4)
P(1)	1.1280(3)	0.8110(2)	0.5075(1)	0.0469(4)
P(2)	0.9261(2)	0.5765(1)	0.3097(1)	0.0344(3)
P(3)	0.7640(3)	0.6878(2)	0.4114(1)	0.0402(3)
P(4)	0.9647(3)	0.8867(2)	0.2545(1)	0.0489(4)
S(1)	0.8288(3)	0.3691(2)	0.2526(1)	0.0450(3)
S(12)	1.2112(3)	0.6295(2)	0.4429(1)	0.0447(3)
S(14)	1.2145(3)	0.9594(2)	0.4094(1)	0.0540(4)
S(24)	0.9853(3)	0.6872(2)	0.1884(1)	0.0467(3)
S(34)	0.6767(3)	0.8205(2)	0.3125(1)	0.0466(3)

**Tabelle A.1.24.**

Ortskoordinaten und äquivalente Koeffizienten  $U_{\text{eq}}$  der anisotropen Auslenkungsparameter von  $(\text{TaCl}_5)(\alpha\text{-P}_4\text{S}_5)$ ,  $T = -150\text{ }^\circ\text{C}$ .

Atom	$x$	$y$	$z$	$U_{\text{eq}}$ in $\text{\AA}^2$
Ta(1)	0.38546(3)	0.26144(1)	0.15083(1)	0.01857(7)
Cl(10)	0.0056(2)	0.1561(1)	0.07180(8)	0.0264(2)
Cl(11)	0.4802(2)	0.223(1)	−0.01142(8)	0.0292(2)
Cl(12)	0.3890(2)	0.4884(1)	0.13447(9)	0.0311(2)
Cl(13)	0.3491(2)	0.3079(1)	0.33113(8)	0.0307(2)
Cl(14)	0.4634(2)	0.0572(1)	0.19120(8)	0.0278(2)
P(1)	1.1232(2)	0.8136(1)	0.50976(8)	0.0254(2)
P(2)	0.9259(2)	0.5788(1)	0.30937(8)	0.0209(2)
P(3)	0.7574(2)	0.6846(1)	0.41084(8)	0.0227(2)
P(4)	0.9594(2)	0.8929(1)	0.25625(8)	0.0262(2)
S(1)	0.8291(2)	0.3696(1)	0.24933(8)	0.0250(2)
S(12)	1.2120(2)	0.6339(1)	0.44481(8)	0.0246(2)
S(14)	1.2100(2)	0.9670(1)	0.41289(8)	0.0280(2)
S(24)	0.9871(2)	0.6945(1)	0.18882(8)	0.0264(2)
S(34)	0.6669(2)	0.8189(1)	0.31203(8)	0.0259(2)

**Tabelle A.1.25.** Thermische Auslenkungsparameter  $U_{ij}$  von  $(\text{TaCl}_5)(\alpha\text{-P}_4\text{S}_5)$ ,  $T = 20\text{ }^\circ\text{C}$ .

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{12}$	$U_{13}$	$U_{23}$
Ta(1)	0.0369(1)	0.0312(1)	0.0269(1)	0.01174(8)	0.00342(8)	0.00444(7)
Cl(10)	0.0392(8)	0.0468(7)	0.0591(9)	0.0100(6)	−0.0021(7)	−0.0035(6)
Cl(11)	0.067(1)	0.092(1)	0.0320(7)	0.0357(9)	0.0135(7)	0.0150(7)
Cl(12)	0.0526(9)	0.0351(6)	0.093(1)	0.0164(6)	0.0031(9)	0.0153(7)
Cl(13)	0.054(1)	0.096(1)	0.0343(7)	0.0338(9)	0.0125(6)	0.0083(7)
Cl(14)	0.063(1)	0.0400(7)	0.0651(9)	0.0226(7)	0.0074(8)	0.0169(6)
P(1)	0.055(1)	0.0432(7)	0.0290(6)	0.0064(6)	−0.0004(6)	0.0050(5)
P(2)	0.0311(7)	0.0381(6)	0.0307(6)	0.0101(5)	0.0041(5)	0.0068(5)
P(3)	0.0426(8)	0.0421(7)	0.0358(7)	0.0124(6)	0.0131(6)	0.0082(5)
P(4)	0.054(1)	0.0439(7)	0.0406(7)	0.0079(7)	0.0027(7)	0.0173(6)
S(1)	0.0369(7)	0.0399(6)	0.0514(8)	0.0158(5)	0.0006(6)	0.0012(5)
S(12)	0.0359(7)	0.0513(7)	0.0404(7)	0.0123(6)	−0.0004(6)	0.0127(6)
S(14)	0.0511(9)	0.0431(7)	0.0470(8)	−0.0040(6)	−0.0029(7)	0.0126(6)
S(24)	0.0505(9)	0.0587(8)	0.0321(6)	0.0176(7)	0.0113(6)	0.0146(6)
S(34)	0.0482(9)	0.0427(7)	0.0449(7)	0.0189(6)	0.0032(6)	0.0057(5)

**Tabelle A.1.26.** Thermische Auslenkungsparameter  $U_{ij}$  von  $(\text{TaCl}_5)(\alpha\text{-P}_4\text{S}_5)$ ,  $T = -150\text{ }^\circ\text{C}$ .

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{12}$	$U_{13}$	$U_{23}$
Ta(1)	0.0203(1)	0.01517(9)	0.01794(9)	0.00485(6)	0.00355(6)	0.00216(6)
Cl(10)	0.0214(5)	0.0220(4)	0.0294(4)	0.0043(4)	0.0020(3)	0.0001(3)
Cl(11)	0.0328(6)	0.0363(5)	0.0195(4)	0.0131(4)	0.0076(4)	0.0056(4)
Cl(12)	0.0279(6)	0.0178(4)	0.0436(5)	0.0068(4)	0.0043(4)	0.0063(4)
Cl(13)	0.0286(6)	0.0416(6)	0.0208(4)	0.0133(5)	0.0058(4)	0.0017(4)
Cl(14)	0.0319(6)	0.0200(4)	0.0306(5)	0.0092(4)	0.0056(4)	0.0075(3)
P(1)	0.0288(6)	0.0210(5)	0.0195(4)	0.0029(4)	0.0017(4)	0.0043(3)
P(2)	0.0190(5)	0.0197(4)	0.0220(4)	0.0047(4)	0.0047(3)	0.0039(3)
P(3)	0.0245(6)	0.0201(5)	0.0220(4)	0.0051(4)	0.0073(4)	0.0037(3)
P(4)	0.0274(6)	0.0220(5)	0.0233(4)	0.0020(4)	0.0029(4)	0.0080(4)
S(1)	0.0212(5)	0.0205(4)	0.0295(5)	0.0075(4)	0.0029(4)	0.0003(4)
S(12)	0.0209(5)	0.0252(5)	0.0245(4)	0.0054(4)	0.0032(3)	0.0063(3)
S(14)	0.0264(5)	0.0218(4)	0.0259(5)	−0.0015(4)	0.0008(4)	0.0063(3)
S(24)	0.0272(5)	0.0290(5)	0.0218(4)	0.0071(4)	0.0067(4)	0.0071(4)
S(34)	0.0281(6)	0.0212(4)	0.0261(4)	0.0084(4)	0.0043(4)	0.0039(3)



**Tabelle A.1.27.**Kristallographische Daten und Angaben zur Strukturbestimmung für (TaCl<sub>5</sub>)( $\beta$ -P<sub>4</sub>S<sub>5</sub>).

Summenformel		Cl <sub>5</sub> TaP <sub>4</sub> S <sub>5</sub>	
Molare Masse in g mol <sup>-1</sup>		642.43	
Kristallsystem, Raumgruppe		monoklin, <i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>n</i> (Nr. 14)	
Formeleinheiten pro Elementarzelle <i>Z</i>		4	
Meßtemperatur in K	<i>T</i>	293(2)	123(2)
Gitterparameter in Å bzw. Grad	<i>a</i>	6.888(2)	6.843(2)
	<i>b</i>	13.143(3)	13.095(3)
	<i>c</i>	17.482(4)	17.295(4)
	$\beta$	98.90(3)	98.90(3)
Zellvolumen in Å <sup>3</sup>	<i>V</i>	1563.6(7)	1531.1(5)
Berechnete Dichte in g cm <sup>-3</sup>	$\rho$	2.73	2.79
Kristallgröße in mm		0.11 × 0.08 × 0.07	
Meßgerät		Bildplattendiffraktometer (IPDS-I, Stoe) Graphit-Monochromator MoK $\alpha$ -Strahlung ( $\lambda$ = 0.71073 Å)	
Meßbereich in Grad	$2\theta$	4.7 – 53.0	4.7 – 52.8
		–8 ≤ <i>h</i> ≤ 8	–8 ≤ <i>h</i> ≤ 8
		–16 ≤ <i>k</i> ≤ 16	–16 ≤ <i>k</i> ≤ 16
		–21 ≤ <i>l</i> ≤ 21	–21 ≤ <i>l</i> ≤ 21
Absorptionskorrektur		numerisch; auf Grundlage äquivalenter Reflexe Optimierung der zuvor optisch ermittelten Kristallgestalt [D, E]	
Absorptionskoeffizient in mm <sup>-1</sup>	$\mu$ (MoK $\alpha$ )	8.93	9.12
Anzahl gemessener Reflexe (unabhängig)		11740 (3231)	11511 (2968)
Gütwerte der Mittelung	<i>R</i> <sub>int</sub> , <i>R</i> <sub><math>\sigma</math></sub>	0.032, 0.024	0.067, 0.042
Strukturlösung		SHELXS 97 [J], direkte Methoden	
Strukturverfeinerung		SHELXL 97 [J], Methode der kleinsten Fehlerquadrate; vollständige Matrix; Basis: <i>F</i> <sub>o</sub> <sup>2</sup> -Werte; anisotrope Temperaturfaktoren	
Anzahl verfeinerter Parameter		136	
Anzahl der Einschränkungen		0	
Restelektronendichte in e Å <sup>-3</sup>		+ 1.39 / – 0.41	+ 1.52 / – 0.58
Gütwerte der Verfeinerung <i>R</i> <sub>1</sub> ( <i>F</i> <sub>o</sub> > 4 $\sigma$ ( <i>F</i> <sub>o</sub> ))		0.023	0.023
	<i>R</i> <sub>1</sub>	0.028	0.025
(alle Daten)	<i>wR</i> <sub>2</sub>	0.049	0.060
	<i>Goof</i>	1.02	1.03

**Tabelle A.1.28.**

Ortskoordinaten und äquivalente Koeffizienten  $U_{\text{eq}}$  der anisotropen Auslenkungsparameter von  $(\text{TaCl}_5)(\beta\text{-P}_4\text{S}_5)$ ,  $T = 20\text{ }^\circ\text{C}$ .

Atom	$x$	$y$	$z$	$U_{\text{eq}}$ in $\text{\AA}^2$
Ta(1)	0.20088(2)	0.30992(1)	0.473491(8)	0.03297(6)
Cl(10)	0.3002(2)	0.45660(9)	0.53378(7)	0.0604(3)
Cl(11)	−0.0203(2)	0.38059(9)	0.37257(6)	0.0541(3)
Cl(12)	−0.0615(2)	0.2748(1)	0.53773(6)	0.0518(2)
Cl(13)	0.3936(2)	0.19715(9)	0.55630(6)	0.0520(3)
Cl(14)	0.4333(2)	0.30081(8)	0.38937(6)	0.0484(2)
P(1)	0.0809(2)	0.13849(7)	0.38763(5)	0.0311(2)
P(2)	0.2121(2)	−0.06162(8)	0.29358(6)	0.0436(2)
P(3)	0.0275(2)	0.17567(8)	0.25729(6)	0.0405(2)
P(4)	−0.2913(2)	0.00178(8)	0.30677(6)	0.0405(2)
S(12)	0.2880(2)	0.02087(8)	0.39979(6)	0.0401(2)
S(14)	−0.1844(2)	0.07916(8)	0.41199(5)	0.0402(2)
S(23)	0.2063(2)	0.06344(9)	0.21614(6)	0.0481(2)
S(24)	−0.0821(2)	−0.11088(7)	0.29048(6)	0.0450(2)
S(34)	−0.2653(2)	0.12364(8)	0.23003(6)	0.0460(2)

**Tabelle A.1.29.**

Ortskoordinaten und äquivalente Koeffizienten  $U_{\text{eq}}$  der anisotropen Auslenkungsparameter von  $(\text{TaCl}_5)(\beta\text{-P}_4\text{S}_5)$ ,  $T = -150\text{ }^\circ\text{C}$ .

Atom	$x$	$y$	$z$	$U_{\text{eq}}$ in $\text{\AA}^2$
Ta(1)	0.20062(2)	0.31105(1)	0.473519(9)	0.02363(7)
Cl(10)	0.2999(2)	0.45935(9)	0.53389(6)	0.0351(2)
Cl(11)	−0.0214(2)	0.38112(8)	0.37072(6)	0.0329(2)
Cl(12)	−0.0652(2)	0.27608(8)	0.53778(6)	0.0316(2)
Cl(13)	0.3948(2)	0.19807(8)	0.55801(6)	0.0317(2)
Cl(14)	0.4364(2)	0.30103(8)	0.38912(6)	0.0307(2)
P(1)	0.0811(2)	0.13885(8)	0.38793(6)	0.0238(2)
P(2)	0.2134(2)	−0.06334(8)	0.29369(6)	0.0291(2)
P(3)	0.0274(2)	0.17533(8)	0.25614(6)	0.0277(2)
P(4)	−0.2944(2)	0.00128(8)	0.30703(6)	0.0276(2)
S(12)	0.2903(2)	0.02073(8)	0.40057(6)	0.0271(2)
S(14)	−0.1865(2)	0.07992(8)	0.41296(6)	0.0278(2)
S(23)	0.2067(2)	0.06207(9)	0.21491(6)	0.0305(2)
S(24)	−0.0835(2)	−0.11258(8)	0.29146(6)	0.0291(2)
S(34)	−0.2679(2)	0.12338(8)	0.22880(6)	0.0304(2)

**Tabelle A.1.30.** Thermische Auslenkungsparameter  $U_{ij}$  von  $(\text{TaCl}_5)(\beta\text{-P}_4\text{S}_5)$ ,  $T = 20\text{ }^\circ\text{C}$ .

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{12}$	$U_{13}$	$U_{23}$
Ta(1)	0.0356(1)	0.03342(8)	0.02921(8)	0.00082(7)	0.00282(6)	−0.00093(5)
Cl(10)	0.0728(9)	0.0461(5)	0.0640(7)	−0.0132(6)	0.0164(6)	−0.0197(5)
Cl(11)	0.0594(7)	0.0581(6)	0.0420(5)	0.0229(5)	−0.0011(5)	0.0069(4)
Cl(12)	0.0453(6)	0.0682(6)	0.0446(5)	−0.0036(5)	0.0150(4)	−0.0030(5)
Cl(13)	0.0511(6)	0.0559(6)	0.0449(5)	0.0084(5)	−0.0053(5)	0.0105(4)
Cl(14)	0.0455(6)	0.0541(6)	0.0488(5)	−0.0003(5)	0.0177(5)	0.0030(4)
P(1)	0.0315(5)	0.0325(4)	0.0290(4)	0.0005(4)	0.0032(4)	−0.0021(3)
P(2)	0.0415(6)	0.0425(5)	0.0465(5)	0.0059(5)	0.0060(4)	−0.0101(4)
P(3)	0.0502(6)	0.0383(5)	0.0323(4)	−0.0037(5)	0.0042(4)	0.0042(4)
P(4)	0.0335(6)	0.0433(5)	0.0440(5)	−0.0048(4)	0.0035(4)	−0.0047(4)
S(12)	0.0359(5)	0.0437(5)	0.0389(4)	0.0088(4)	0.0000(4)	−0.0034(4)
S(14)	0.0364(5)	0.0489(5)	0.0370(4)	−0.0048(4)	0.0106(4)	−0.0047(4)
S(23)	0.0488(6)	0.0605(6)	0.0378(5)	−0.0033(5)	0.0148(4)	−0.0056(4)
S(24)	0.0467(6)	0.0342(4)	0.0535(6)	−0.0032(4)	0.0060(5)	−0.0064(4)
S(34)	0.0454(6)	0.0478(5)	0.0405(5)	0.0038(5)	−0.0072(4)	0.0033(4)

**Tabelle A.1.31.** Thermische Auslenkungsparameter  $U_{ij}$  von  $(\text{TaCl}_5)(\beta\text{-P}_4\text{S}_5)$ ,  $T = -150\text{ }^\circ\text{C}$ .

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{12}$	$U_{13}$	$U_{23}$
Ta(1)	0.0285(1)	0.0215(1)	0.0199(1)	0.00058(5)	0.00066(7)	−0.00055(5)
Cl(10)	0.0447(6)	0.0266(6)	0.0344(5)	−0.0054(4)	0.0073(4)	−0.0089(4)
Cl(11)	0.0392(6)	0.0324(5)	0.0257(5)	0.0094(4)	0.0001(4)	0.0028(4)
Cl(12)	0.0319(5)	0.0359(6)	0.0272(5)	−0.0010(4)	0.0056(4)	−0.0018(4)
Cl(13)	0.0338(5)	0.0321(6)	0.0268(5)	0.0030(4)	−0.0026(4)	0.0045(4)
Cl(14)	0.0336(5)	0.0300(5)	0.0290(5)	0.0002(4)	0.0067(4)	0.0010(4)
P(1)	0.0277(5)	0.0218(5)	0.0211(5)	−0.0002(4)	0.0012(4)	−0.0005(4)
P(2)	0.0318(6)	0.0263(5)	0.0284(5)	0.0025(4)	0.0022(4)	−0.0037(4)
P(3)	0.0353(6)	0.0246(5)	0.0223(5)	−0.0018(4)	0.0015(4)	0.0013(4)
P(4)	0.0288(6)	0.0259(5)	0.0272(5)	−0.0016(4)	0.0015(4)	−0.0018(4)
S(12)	0.0297(5)	0.0261(5)	0.0242(5)	0.0041(4)	−0.0004(4)	−0.0019(4)
S(14)	0.0299(5)	0.0287(5)	0.0248(4)	−0.0019(4)	0.0046(4)	−0.0026(4)
S(23)	0.0352(6)	0.0326(6)	0.0240(5)	−0.0009(4)	0.0055(4)	−0.0017(4)
S(24)	0.0335(5)	0.0220(5)	0.0307(5)	−0.0012(4)	0.0021(4)	−0.0024(4)
S(34)	0.0343(6)	0.0278(5)	0.0267(5)	0.0019(4)	−0.0031(4)	0.0012(4)

**Tabelle A.1.32.**Kristallographische Daten und Angaben zur Strukturbestimmung für  $(\text{NbCl}_5)(\beta\text{-P}_4\text{S}_5)$ .

Summenformel		$\text{Cl}_5\text{NbP}_4\text{S}_5$
Molare Masse in $\text{g mol}^{-1}$		554.39
Kristallsystem, Raumgruppe		monoklin, $P2_1/n$ (Nr. 14)
Formeleinheiten pro Elementarzelle $Z$		4
Meßtemperatur in K	$T$	293(2)
Gitterparameter in Å bzw. Grad	$a$	6.867(2)
	$b$	13.122(3)
	$c$	17.299(4)
	$\beta$	98.82(3)
Zellvolumen in Å <sup>3</sup>	$V$	1540.4(7)
Berechnete Dichte in $\text{g cm}^{-3}$	$\rho$	2.39
Kristallgröße in mm		$0.24 \times 0.16 \times 0.15$
Meßgerät		Bildplattendiffraktometer (IPDS-I, Stoe) Graphit-Monochromator MoK $_{\alpha}$ -Strahlung ( $\lambda = 0.71073$ Å)
Meßbereich in Grad	$2\theta$	3.9 – 50.8 $-8 \leq h \leq 8$ $-15 \leq k \leq 15$ $-20 \leq l \leq 20$
Absorptionskorrektur		numerisch; auf Grundlage äquivalenter Reflexe Optimierung der zuvor optisch ermittelten Kristallgestalt [D, E]
Absorptionskoeffizient in $\text{mm}^{-1}$	$\mu$ (MoK $_{\alpha}$ )	2.71
Anzahl gemessener Reflexe (unabhängig)		9905 (2637)
Gütwerte der Mittelung	$R_{\text{int}}, R_{\sigma}$	0.026, 0.017
Strukturlösung		SHELXS 97 [J], direkte Methoden
Strukturverfeinerung		SHELXL 97 [J], Methode der kleinsten Fehlerquadrate; vollständige Matrix; Basis: $F_o^2$ -Werte; anisotrope Temperaturfaktoren
Anzahl verfeinerter Parameter		136
Anzahl der Einschränkungen		0
Restelektronendichte in $\text{e Å}^{-3}$		+ 0.48 / – 0.30
Gütwerte der Verfeinerung $R_1$ ( $F_o > 4 \sigma(F_o)$ )		0.024
	$R_1$	0.027
(alle Daten)	$wR_2$	0.069
	$Goof$	1.16

**Tabelle A.1.33.**

Ortskoordinaten und äquivalente Koeffizienten  $U_{\text{eq}}$  der anisotropen Auslenkungsparameter von  $(\text{NbCl}_5)(\beta\text{-P}_4\text{S}_5)$ .

Atom	$x$	$y$	$z$	$U_{\text{eq}}$ in $\text{\AA}^2$
Nb(1)	0.20162(3)	0.31172(2)	0.47411(1)	0.0334(1)
Cl(10)	0.3003(1)	0.45925(6)	0.53401(5)	0.0606(2)
Cl(11)	−0.0211(1)	0.38030(6)	0.37160(4)	0.0541(2)
Cl(12)	−0.0619(1)	0.27557(6)	0.53795(4)	0.0519(2)
Cl(13)	0.3939(1)	0.19816(5)	0.55735(4)	0.0520(2)
Cl(14)	0.4332(1)	0.30065(5)	0.38908(4)	0.0486(2)
P(1)	0.08220(9)	0.13934(4)	0.38800(3)	0.0313(2)
P(2)	0.2141(1)	−0.06133(5)	0.29359(4)	0.0427(2)
P(3)	0.0284(1)	0.17614(5)	0.25692(4)	0.0399(2)
P(4)	−0.2907(1)	0.00217(5)	0.30695(4)	0.0392(2)
S(12)	0.2898(1)	0.02166(5)	0.40031(3)	0.0398(2)
S(14)	−0.1831(1)	0.07972(5)	0.41267(4)	0.0401(2)
S(23)	0.2075(1)	0.06364(6)	0.21558(4)	0.0471(2)
S(24)	−0.0809(1)	−0.11079(5)	0.29072(4)	0.0437(2)
S(34)	−0.2648(1)	0.12398(5)	0.22948(4)	0.0452(2)

**Tabelle A.1.34.** Thermische Auslenkungsparameter  $U_{ij}$  von  $(\text{NbCl}_5)(\beta\text{-P}_4\text{S}_5)$ ,  $T = 20\text{ }^\circ\text{C}$ .

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{12}$	$U_{13}$	$U_{23}$
Nb(1)	0.0359(2)	0.0336(1)	0.0300(1)	0.00104(8)	0.0028(1)	−0.00107(7)
Cl(10)	0.0723(6)	0.0467(4)	0.0651(4)	−0.0129(3)	0.0180(4)	−0.0200(3)
Cl(11)	0.0591(5)	0.0591(4)	0.0415(3)	0.0223(3)	−0.0001(3)	0.0067(3)
Cl(12)	0.0452(4)	0.0677(4)	0.0452(3)	−0.0034(3)	0.0144(3)	−0.0032(3)
Cl(13)	0.0510(5)	0.0565(4)	0.0448(4)	0.0082(3)	−0.0042(3)	0.0104(3)
Cl(14)	0.0457(5)	0.0538(4)	0.0497(4)	−0.0001(3)	0.0178(3)	0.0026(3)
P(1)	0.0316(4)	0.0327(3)	0.0292(3)	−0.0001(2)	0.0032(2)	−0.0018(2)
P(2)	0.0390(4)	0.0420(4)	0.0472(4)	0.0054(3)	0.0068(3)	−0.0096(3)
P(3)	0.0496(5)	0.0369(3)	0.0326(3)	−0.0045(3)	0.0049(3)	0.0036(2)
P(4)	0.0321(4)	0.0422(3)	0.0427(3)	−0.0039(2)	0.0042(3)	−0.0046(3)
S(12)	0.0357(4)	0.0434(3)	0.0388(3)	0.0079(3)	0.0007(2)	−0.0026(2)
S(14)	0.0363(4)	0.0484(3)	0.0371(3)	−0.0042(3)	0.0103(2)	−0.0043(2)
S(23)	0.0474(5)	0.0591(4)	0.0375(3)	−0.0037(3)	0.0148(3)	−0.0046(3)
S(24)	0.0445(4)	0.0336(3)	0.0528(4)	−0.0032(2)	0.0068(3)	−0.0059(2)
S(34)	0.0440(4)	0.0469(4)	0.0406(3)	0.0040(3)	−0.0065(3)	0.0027(3)

**Tabelle A.1.35.**Kristallographische Daten und Angaben zur Strukturbestimmung für (TaCl<sub>5</sub>)( $\beta$ -P<sub>4</sub>S<sub>6</sub>).

Summenformel		Cl <sub>5</sub> TaP <sub>4</sub> S <sub>6</sub>
Molare Masse in g mol <sup>-1</sup>		674.50
Kristallsystem, Raumgruppe		triklin, $P\bar{1}$ (Nr. 2)
Formeleinheiten pro Elementarzelle $Z$		2
Meßtemperatur in K	$T$	293(2)
Gitterparameter in Å bzw. Grad	$a$	6.802(2)
	$b$	11.088(3)
	$c$	11.528(3)
	$\alpha$	101.51(3)
	$\beta$	95.88(3)
	$\gamma$	103.22(3)
Zellvolumen in Å <sup>3</sup>	$V$	819.3(4)
Berechnete Dichte in g cm <sup>-3</sup>	$\rho$	2.73
Kristallgröße in mm		0.16 × 0.13 × 0.07
Meßgerät		Bildplattendiffraktometer (IPDS-I, Stoe) Graphit-Monochromator MoK $\alpha$ -Strahlung ( $\lambda = 0.71073$ Å)
Meßbereich in Grad	$2\theta$	3.9 – 53.8 –8 ≤ $h$ ≤ 8 –13 ≤ $k$ ≤ 14 –14 ≤ $l$ ≤ 14
Absorptionskorrektur		numerisch anhand einer optisch ermittelten Kristallgestalt [D]
Absorptionskoeffizient in mm <sup>-1</sup>	$\mu$ (MoK $\alpha$ )	8.65
Anzahl gemessener Reflexe (unabhängig)		6177 (3238)
Gütwerte der Mittelung	$R_{\text{int}}, R_{\sigma}$	0.028, 0.036
Strukturlösung		SHELXS 97 [J], direkte Methoden
Strukturverfeinerung		SHELXL 97 [J], Methode der kleinsten Fehlerquadrate; vollständige Matrix; Basis: $F_o^2$ -Werte; anisotrope Temperaturfaktoren
Anzahl verfeinerter Parameter		145
Anzahl der Einschränkungen		0
Restelektronendichte in e Å <sup>-3</sup>		+ 1.99 / – 0.88
Gütwerte der Verfeinerung $R_1$ ( $F_o > 4 \sigma(F_o)$ )		0.032
	$R_1$	0.040
(alle Daten)	$wR_2$	0.084
	$Goof$	1.01

**Tabelle A.1.36.**

Ortskoordinaten und äquivalente Koeffizienten  $U_{\text{eq}}$  der anisotropen Auslenkungsparameter von  $(\text{TaCl}_5)(\beta\text{-P}_4\text{S}_6)$ .

Atom	$x$	$y$	$z$	$U_{\text{eq}}$ in $\text{\AA}^2$
Ta(1)	0.51837(4)	0.26235(2)	0.14674(2)	0.0306(1)
Cl(10)	0.1936(3)	0.1345(2)	0.0910(2)	0.0564(5)
Cl(11)	0.4812(3)	0.3076(2)	0.3504(1)	0.0514(5)
Cl(12)	0.6729(3)	0.1023(2)	0.1798(2)	0.0595(5)
Cl(13)	0.5929(4)	0.2373(2)	−0.0472(1)	0.0570(5)
Cl(14)	0.4396(3)	0.4521(2)	0.1345(1)	0.0421(4)
P(1)	0.9618(3)	0.5748(2)	0.2857(1)	0.0316(3)
P(2)	1.2673(3)	0.8306(2)	0.4550(2)	0.0386(4)
P(3)	0.9443(3)	0.8027(2)	0.5069(2)	0.0428(4)
P(4)	0.9441(3)	0.8690(2)	0.2298(2)	0.0464(5)
S(1)	0.9159(3)	0.3898(2)	0.2145(2)	0.0425(4)
S(12)	1.2676(3)	0.6433(2)	0.3608(2)	0.0440(4)
S(13)	0.8084(3)	0.6043(2)	0.4342(2)	0.0462(4)
S(14)	0.8894(3)	0.6677(2)	0.1535(2)	0.0475(4)
S(24)	1.2469(3)	0.9317(2)	0.3184(2)	0.0451(4)
S(34)	0.7943(3)	0.8860(2)	0.3826(2)	0.0482(4)

**Tabelle A.1.37.** Thermische Auslenkungsparameter  $U_{ij}$  von  $(\text{TaCl}_5)(\beta\text{-P}_4\text{S}_6)$ ,  $T = 20\text{ }^\circ\text{C}$ .

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{12}$	$U_{13}$	$U_{23}$
Ta(1)	0.0304(2)	0.0297(1)	0.0288(1)	0.00425(9)	0.00499(9)	0.0035(1)
Cl(10)	0.040(1)	0.055(1)	0.059(1)	0.0074(8)	0.0007(8)	−0.0111(8)
Cl(11)	0.060(1)	0.062(1)	0.0301(7)	0.0124(7)	0.0107(7)	0.0088(9)
Cl(12)	0.056(1)	0.0346(9)	0.089(1)	0.0157(9)	0.0069(10)	0.0154(8)
Cl(13)	0.068(2)	0.060(1)	0.0349(8)	−0.0017(7)	0.0198(8)	0.006(1)
Cl(14)	0.041(1)	0.0409(8)	0.0475(8)	0.0136(6)	0.0066(7)	0.0149(7)
P(1)	0.0269(9)	0.0284(7)	0.0357(7)	0.0018(6)	0.0023(6)	0.0051(6)
P(2)	0.034(1)	0.0343(8)	0.0406(8)	0.0002(6)	−0.0025(7)	0.0050(7)
P(3)	0.049(1)	0.0373(9)	0.0383(8)	0.0025(7)	0.0151(8)	0.0052(8)
P(4)	0.052(1)	0.0423(9)	0.0433(9)	0.0145(7)	−0.0007(8)	0.0089(8)
S(1)	0.0281(9)	0.0311(8)	0.061(1)	−0.0044(7)	0.0039(7)	0.0062(6)
S(12)	0.0308(9)	0.0380(8)	0.0550(9)	−0.0039(7)	−0.0057(7)	0.0105(7)
S(13)	0.053(1)	0.0369(9)	0.0467(8)	0.0075(7)	0.0181(8)	0.0056(8)
S(14)	0.054(1)	0.0409(9)	0.0387(8)	0.0079(7)	−0.0089(8)	0.0014(8)
S(24)	0.046(1)	0.0375(9)	0.0466(8)	0.0073(7)	0.0103(8)	0.0005(7)
S(34)	0.039(1)	0.0436(9)	0.062(1)	0.0085(8)	0.0068(8)	0.0142(8)

**Tabelle A.1.38.**Kristallographische Daten und Angaben zur Strukturbestimmung für  $(\text{TaCl}_5)(\text{Ph}_3\text{P})$ .

Summenformel		$\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{Cl}_5\text{TaP}$
Molare Masse in $\text{g mol}^{-1}$		620.50
Kristallsystem, Raumgruppe		orthorhombisch, $P 2_12_12_1$ (Nr. 19)
Formeleinheiten pro Elementarzelle $Z$		4
Meßtemperatur in K	$T$	293(2)
Gitterparameter in Å bzw. Grad	$a$	8.165(2)
	$b$	15.302(3)
	$c$	17.108(3)
Zellvolumen in Å <sup>3</sup>	$V$	2137.5(7)
Berechnete Dichte in $\text{g cm}^{-3}$	$\rho$	1.93
Kristallgröße in mm		$0.44 \times 0.29 \times 0.19$
Meßgerät		Bildplattendiffraktometer (IPDS-I, Stoe) Graphit-Monochromator MoK $_{\alpha}$ -Strahlung ( $\lambda = 0.71073$ Å)
Meßbereich in Grad	$2\theta$	4.8 – 55.1 $-10 \leq h \leq 10$ $-19 \leq k \leq 19$ $-22 \leq l \leq 22$
Absorptionskorrektur		numerisch; auf Grundlage äquivalenter Reflexe Optimierung der zuvor optisch ermittelten Kristallgestalt [D, E]
Absorptionskoeffizient in $\text{mm}^{-1}$	$\mu (\text{MoK}_{\alpha})$	5.84
Anzahl gemessener Reflexe (unabhängig)		16587 (4908)
Gütwerte der Mittelung	$R_{\text{int}}, R_{\sigma}$	0.100, 0.070
Strukturlösung		SHELXS 97 [J], direkte Methoden
Strukturverfeinerung		SHELXL 97 [J], Methode der kleinsten Fehlerquadrate; vollständige Matrix; Basis: $F_o^2$ -Werte; anisotrope Temperaturfaktoren / Wasserstoffatome: isotrope Temperatur- faktoren
Anzahl verfeinerter Parameter		226
Anzahl der Einschränkungen		0
Flack-Parameter	$x$	-0.04(1) [250]
Restelektronendichte in $\text{e Å}^{-3}$		+ 3.33 / - 1.36
Gütwerte der Verfeinerung $R_1 (F_o > 4 \sigma(F_o))$		0.050
	$R_1$	0.056
(alle Daten)	$wR_2$	0.112
	$\text{Goof}$	1.01



**Tabelle A.1.39.**

Ortskoordinaten und äquivalente Koeffizienten  $U_{\text{eq}}$  der anisotropen Auslenkungsparameter von  $(\text{TaCl}_5)(\text{Ph}_3\text{P})$ .

Atom	$x$	$y$	$z$	$U_{\text{eq}}$ in $\text{\AA}^2$
Ta(1)	0.67684(4)	0.58159(2)	0.39841(2)	0.0403(1)
Cl(10)	0.7568(5)	0.6860(2)	0.4876(2)	0.0766(9)
Cl(11)	0.9420(3)	0.5439(2)	0.3628(2)	0.0646(6)
Cl(12)	0.6810(5)	0.4638(2)	0.4855(2)	0.0644(6)
Cl(13)	0.3968(3)	0.5973(2)	0.4218(2)	0.0645(7)
Cl(14)	0.6662(4)	0.6740(1)	0.2896(1)	0.0583(6)
P(1)	0.5627(3)	0.4577(1)	0.2886(1)	0.0343(4)
C(1)	0.728(1)	0.3992(5)	0.2386(5)	0.041(2)
C(2)	0.739(1)	0.3078(6)	0.2318(6)	0.050(2)
C(3)	0.865(2)	0.2702(7)	0.1908(7)	0.061(3)
C(4)	0.983(2)	0.3210(8)	0.1544(7)	0.061(3)
C(5)	0.973(1)	0.4101(7)	0.1591(5)	0.053(2)
C(6)	0.847(1)	0.4490(5)	0.2000(5)	0.044(2)
C(7)	0.428(1)	0.3762(5)	0.3355(5)	0.038(2)
C(8)	0.492(1)	0.3107(5)	0.3830(5)	0.045(2)
C(9)	0.387(2)	0.2489(6)	0.4192(6)	0.054(2)
C(10)	0.220(1)	0.2549(7)	0.4099(7)	0.057(2)
C(11)	0.156(1)	0.3213(7)	0.3619(7)	0.061(3)
C(12)	0.259(1)	0.3808(6)	0.3250(6)	0.046(2)
C(13)	0.443(1)	0.5032(6)	0.2050(5)	0.042(2)
C(14)	0.462(2)	0.469(1)	0.1295(7)	0.068(3)
C(15)	0.377(2)	0.501(1)	0.0675(7)	0.094(5)
C(16)	0.268(2)	0.5695(9)	0.0783(7)	0.076(4)
C(17)	0.243(2)	0.6039(8)	0.1516(9)	0.077(4)
C(18)	0.335(2)	0.5704(5)	0.2158(6)	0.059(2)
H(2)	0.6597	0.2727	0.2552	0.060
H(3)	0.8718	0.2096	0.1874	0.073
H(4)	1.0683	0.2948	0.1269	0.073
H(5)	1.0519	0.4446	0.1346	0.063
H(6)	0.8412	0.5096	0.2020	0.053
H(8)	0.6047	0.3075	0.3911	0.054
H(9)	0.4314	0.2042	0.4494	0.065
H(10)	0.1510	0.2156	0.4349	0.069
H(11)	0.0432	0.3255	0.3548	0.073
H(12)	0.2147	0.4239	0.2931	0.055
H(14)	0.5336	0.4225	0.1216	0.082

**Tabelle A.1.39 – Fortsetzung.**

Ortskoordinaten und äquivalente Koeffizienten  $U_{\text{eq}}$  der anisotropen Auslenkungsparameter von  $(\text{TaCl}_5)(\text{Ph}_3\text{P})$ .

Atom	$x$	$y$	$z$	$U_{\text{eq}}$ in $\text{\AA}^2$
H(15)	0.3930	0.4780	0.0179	0.112
H(16)	0.2106	0.5921	0.0358	0.091
H(17)	0.3209	0.5944	0.2653	0.071
H(18)	0.3209	0.5944	0.2653	0.071

**Tabelle A.1.40.** Thermische Auslenkungsparameter  $U_{ij}$  von  $(\text{TaCl}_5)(\text{Ph}_3\text{P})$ ,  $T = 20\text{ }^\circ\text{C}$ .

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{12}$	$U_{13}$	$U_{23}$
Ta(1)	0.0450(2)	0.0436(2)	0.0324(1)	−0.0062(1)	0.0009(2)	−0.0005(1)
Cl(10)	0.108(3)	0.072(2)	0.050(1)	−0.036(2)	0.010(2)	−0.017(1)
Cl(11)	0.042(1)	0.094(2)	0.058(1)	0.002(1)	−0.004(1)	−0.005(1)
Cl(12)	0.085(2)	0.060(1)	0.048(1)	−0.013(2)	−0.012(2)	0.0127(9)
Cl(13)	0.051(1)	0.080(2)	0.063(2)	0.002(1)	0.017(1)	−0.009(1)
Cl(14)	0.070(2)	0.053(1)	0.052(1)	−0.013(1)	−0.005(1)	0.0144(9)
P(1)	0.035(1)	0.0367(8)	0.0316(9)	0.0002(7)	0.0005(8)	−0.0003(7)
C(1)	0.036(4)	0.049(4)	0.039(4)	−0.001(3)	0.004(3)	−0.009(3)
C(2)	0.056(6)	0.045(4)	0.050(5)	−0.008(4)	0.006(4)	−0.008(4)
C(3)	0.067(7)	0.053(5)	0.063(6)	0.007(4)	0.002(5)	−0.005(5)
C(4)	0.052(6)	0.079(7)	0.052(5)	0.013(5)	0.003(5)	−0.017(5)
C(5)	0.039(4)	0.074(6)	0.046(4)	−0.004(5)	0.002(4)	−0.006(5)
C(6)	0.044(5)	0.049(4)	0.040(4)	−0.005(3)	0.005(4)	−0.004(3)
C(7)	0.037(4)	0.042(4)	0.036(4)	−0.003(3)	0.004(3)	−0.002(3)
C(8)	0.053(5)	0.044(4)	0.038(5)	0.000(3)	−0.004(4)	0.002(3)
C(9)	0.066(6)	0.043(4)	0.053(6)	−0.006(4)	−0.001(4)	0.006(4)
C(10)	0.056(6)	0.057(5)	0.058(6)	−0.013(4)	0.013(5)	0.002(5)
C(11)	0.038(5)	0.078(6)	0.068(6)	−0.005(5)	0.003(5)	0.008(5)
C(12)	0.043(5)	0.053(4)	0.043(5)	0.001(4)	0.004(4)	0.007(4)
C(13)	0.038(4)	0.049(4)	0.040(4)	−0.008(3)	0.000(3)	0.001(3)
C(14)	0.049(6)	0.112(9)	0.043(5)	0.005(6)	−0.004(5)	−0.011(6)
C(15)	0.042(6)	0.21(2)	0.035(5)	−0.008(9)	0.000(4)	−0.014(8)
C(16)	0.065(7)	0.098(9)	0.064(7)	−0.028(6)	−0.024(5)	0.043(7)
C(17)	0.082(8)	0.058(6)	0.092(9)	−0.009(5)	−0.044(7)	0.016(6)
C(18)	0.077(7)	0.037(4)	0.062(5)	0.006(5)	−0.020(6)	−0.002(4)

**Tabelle A.1.41.**Kristallographische Daten und Angaben zur Strukturbestimmung für  $(\text{NbCl}_5)(\text{Ph}_3\text{P})$ .

Summenformel		$\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{Cl}_5\text{NbP}$
Molare Masse in $\text{g mol}^{-1}$		532.46
Kristallsystem, Raumgruppe		orthorhombisch, $P 2_12_12_1$ (Nr. 19)
Formeleinheiten pro Elementarzelle $Z$		4
Meßtemperatur in K	$T$	293(2)
Gitterparameter in Å bzw. Grad	$a$	8.170(2)
	$b$	15.299(3)
	$c$	16.987(3)
Zellvolumen in Å <sup>3</sup>	$V$	2123.3(7)
Berechnete Dichte in $\text{g cm}^{-3}$	$\rho$	1.67
Kristallgröße in mm		$0.22 \times 0.13 \times 0.08$
Meßgerät		Bildplattendiffraktometer (IPDS-I, Stoe) Graphit-Monochromator MoK $_{\alpha}$ -Strahlung ( $\lambda = 0.71073$ Å)
Meßbereich in Grad	$2\theta$	4.8 – 52.9 $-10 \leq h \leq 10$ $-19 \leq k \leq 19$ $-21 \leq l \leq 21$
Absorptionskorrektur		numerisch; auf Grundlage äquivalenter Reflexe Optimierung der zuvor optisch ermittelten Kristallgestalt [D, E]
Absorptionskoeffizient in $\text{mm}^{-1}$	$\mu (\text{MoK}_{\alpha})$	1.27
Anzahl gemessener Reflexe (unabhängig)		15233 (4358)
Gütwerte der Mittelung	$R_{\text{int}}, R_{\sigma}$	0.039, 0.051
Strukturlösung		SHELXS 97 [J], direkte Methoden
Strukturverfeinerung		SHELXL 97 [J], Methode der kleinsten Fehlerquadrate; vollständige Matrix; Basis: $F_o^2$ -Werte; anisotrope Temperaturfaktoren / Wasserstoffatome: isotrope Temperatur- faktoren
Anzahl verfeinerter Parameter		226
Anzahl der Einschränkungen		0
Flack-Parameter	$x$	-0.02(5) [250]
Restelektronendichte in $\text{e Å}^{-3}$		+ 0.57 / - 0.25
Gütwerte der Verfeinerung $R_1$ ( $F_o > 4 \sigma(F_o)$ )		0.035
	$R_1$	0.048
(alle Daten)	$wR_2$	0.066
	$\text{Goof}$	0.95

**Tabelle A.1.42.**

Ortskoordinaten und äquivalente Koeffizienten  $U_{\text{eq}}$  der anisotropen Auslenkungsparameter von  $(\text{NbCl}_5)(\text{Ph}_3\text{P})$ .

Atom	$x$	$y$	$z$	$U_{\text{eq}}$ in $\text{\AA}^2$
Nb(1)	0.67660(5)	0.58284(3)	0.39890(2)	0.0401(1)
Cl(10)	0.7552(2)	0.6880(1)	0.48766(8)	0.0824(5)
Cl(11)	0.9423(2)	0.5435(1)	0.36308(7)	0.0653(4)
Cl(12)	0.6804(2)	0.46380(9)	0.48515(7)	0.0668(4)
Cl(13)	0.3962(2)	0.5968(1)	0.42149(8)	0.0653(4)
Cl(14)	0.6658(2)	0.67338(8)	0.28915(7)	0.0593(3)
P(1)	0.5624(1)	0.45751(8)	0.28873(6)	0.0342(2)
C(1)	0.7284(5)	0.3993(3)	0.2379(2)	0.040(1)
C(2)	0.7392(6)	0.3082(3)	0.2328(3)	0.051(1)
C(3)	0.8673(6)	0.2700(4)	0.1917(3)	0.058(1)
C(4)	0.9835(6)	0.3209(4)	0.1554(3)	0.057(1)
C(5)	0.9723(6)	0.4105(4)	0.1587(2)	0.050(1)
C(6)	0.8466(6)	0.4499(3)	0.1998(2)	0.046(1)
C(7)	0.4288(5)	0.3756(3)	0.3352(2)	0.0370(9)
C(8)	0.4916(6)	0.3101(3)	0.3834(2)	0.043(1)
C(9)	0.3878(7)	0.2501(3)	0.4197(3)	0.053(1)
C(10)	0.2218(6)	0.2551(3)	0.4088(3)	0.057(1)
C(11)	0.1568(6)	0.3207(3)	0.3628(3)	0.055(1)
C(12)	0.2597(6)	0.3802(3)	0.3253(3)	0.045(1)
C(13)	0.4433(5)	0.5019(3)	0.2052(2)	0.0385(9)
C(14)	0.4622(6)	0.4670(4)	0.1303(3)	0.067(2)
C(15)	0.3757(7)	0.5017(6)	0.0676(3)	0.085(2)
C(16)	0.2686(7)	0.5685(5)	0.0775(3)	0.077(2)
C(17)	0.2466(8)	0.6026(4)	0.1504(4)	0.077(2)
C(18)	0.3337(7)	0.5705(3)	0.2145(3)	0.058(1)
H(2)	0.6606	0.2733	0.2570	0.061
H(3)	0.8746	0.2095	0.1886	0.069
H(4)	1.0698	0.2947	0.1286	0.069
H(5)	1.0499	0.4447	0.1331	0.060
H(6)	0.8406	0.5106	0.2022	0.055
H(8)	0.6040	0.3064	0.3914	0.052
H(9)	0.4314	0.2064	0.4515	0.063
H(10)	0.1531	0.2143	0.4324	0.069
H(11)	0.0440	0.3252	0.3567	0.066
H(12)	0.2151	0.4235	0.2934	0.054
H(14)	0.5330	0.4202	0.1223	0.080

**Tabelle A.1.42 - Fortsetzung.**

Ortskoordinaten und äquivalente Koeffizienten  $U_{eq}$  der anisotropen Auslenkungsparameter von  $(\text{NbCl}_5)(\text{Ph}_3\text{P})$ .

Atom	$x$	$y$	$z$	$U_{eq}$ in $\text{\AA}^2$
H(15)	0.3915	0.4786	0.0175	0.102
H(16)	0.2109	0.5907	0.0347	0.092
H(17)	0.1724	0.6479	0.1576	0.092
H(18)	0.3184	0.5952	0.2640	0.070

**Tabelle A.1.43.** Thermische Auslenkungsparameter  $U_{ij}$  von  $(\text{NbCl}_5)(\text{Ph}_3\text{P})$ ,  $T = 20\text{ }^\circ\text{C}$ .

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{12}$	$U_{13}$	$U_{23}$
Nb(1)	0.0463(2)	0.0397(2)	0.0342(2)	−0.0070(2)	0.0008(2)	−0.0006(2)
Cl(10)	0.122(1)	0.073(1)	0.0519(7)	−0.043(1)	0.0127(8)	−0.0212(7)
Cl(11)	0.0445(7)	0.089(1)	0.0624(7)	0.0029(7)	−0.0043(6)	−0.0049(7)
Cl(12)	0.092(1)	0.0587(8)	0.0492(6)	−0.0169(9)	−0.0154(7)	0.0160(5)
Cl(13)	0.0533(7)	0.074(1)	0.0684(8)	0.0045(7)	0.0158(6)	−0.0083(7)
Cl(14)	0.0750(8)	0.0500(7)	0.0529(6)	−0.0128(7)	−0.0073(7)	0.0146(5)
P(1)	0.0339(6)	0.0350(6)	0.0339(5)	0.0003(5)	0.0009(4)	0.0002(5)
C(1)	0.039(2)	0.046(3)	0.036(2)	0.002(2)	−0.001(2)	−0.000(2)
C(2)	0.052(3)	0.041(3)	0.061(3)	−0.005(2)	0.008(2)	−0.006(2)
C(3)	0.066(4)	0.044(3)	0.064(3)	0.006(3)	0.009(2)	−0.007(2)
C(4)	0.048(3)	0.073(4)	0.050(3)	0.017(3)	0.008(2)	−0.010(3)
C(5)	0.041(2)	0.062(3)	0.048(2)	−0.006(3)	0.007(2)	0.000(3)
C(6)	0.050(3)	0.046(2)	0.041(2)	−0.006(2)	0.003(2)	0.000(2)
C(7)	0.043(2)	0.033(2)	0.035(2)	0.001(2)	0.0032(2)	−0.005(2)
C(8)	0.043(2)	0.045(3)	0.042(2)	0.006(2)	0.002(2)	0.004(2)
C(9)	0.069(3)	0.040(3)	0.049(3)	0.003(2)	0.004(2)	0.008(2)
C(10)	0.062(4)	0.056(3)	0.054(3)	−0.015(2)	0.011(3)	0.004(3)
C(11)	0.036(3)	0.065(3)	0.065(3)	−0.006(3)	0.001(2)	0.005(2)
C(12)	0.040(2)	0.048(3)	0.047(2)	0.002(2)	0.001(2)	0.008(2)
C(13)	0.036(2)	0.044(2)	0.035(2)	−0.004(2)	−0.003(2)	0.007(2)
C(14)	0.046(3)	0.113(5)	0.041(2)	0.010(3)	−0.004(2)	−0.012(3)
C(15)	0.046(3)	0.169(7)	0.040(2)	−0.011(4)	0.000(2)	−0.001(4)
C(16)	0.059(3)	0.111(6)	0.060(3)	−0.031(4)	−0.022(2)	0.047(4)
C(17)	0.085(4)	0.047(3)	0.099(4)	−0.011(3)	−0.047(3)	0.017(3)
C(18)	0.072(3)	0.041(3)	0.061(2)	0.002(3)	−0.025(3)	−0.001(2)

**Tabelle A.1.44.**Kristallographische Daten und Angaben zur Strukturbestimmung für  $(\text{TaCl}_5)(\text{Ph}_3\text{PS})$ .

Summenformel		$\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{Cl}_5\text{TaPS}$
Molare Masse in $\text{g mol}^{-1}$		652.57
Kristallsystem, Raumgruppe		triklin, $P\bar{1}$ (Nr. 2)
Formeleinheiten pro Elementarzelle $Z$		2
Meßtemperatur in K	$T$	293(2)
Gitterparameter in Å bzw. Grad	$a$	10.036(3)
	$b$	10.243(3)
	$c$	11.952(3)
	$\alpha$	88.85(3)
	$\beta$	70.47(3)
	$\gamma$	72.75(3)
Zellvolumen in Å <sup>3</sup>	$V$	1101.6(3)
Berechnete Dichte in $\text{g cm}^{-3}$	$\rho$	1.97
Kristallgröße in mm		$0.18 \times 0.11 \times 0.08$
Meßgerät		Bildplattendiffraktometer (IPDS-I, Stoe) Graphit-Monochromator MoK $_{\alpha}$ -Strahlung ( $\lambda = 0.71073$ Å)
Meßbereich in Grad	$2\theta$	4.2 – 55.3 $-13 \leq h \leq 13$ $-13 \leq k \leq 13$ $-15 \leq l \leq 15$
Absorptionskorrektur		numerisch anhand einer optisch ermittelten Kristallgestalt [D]
Absorptionskoeffizient in $\text{mm}^{-1}$	$\mu (\text{MoK}_{\alpha})$	5.76
Anzahl gemessener Reflexe (unabhängig)		9287 (4710)
Gütwerte der Mittelung	$R_{\text{int}}, R_{\sigma}$	0.046, 0.067
Strukturlösung		SHELXS 97 [J], direkte Methoden
Strukturverfeinerung		SHELXL 97 [J], Methode der kleinsten Fehlerquadrate; vollständige Matrix; Basis: $F_o^2$ -Werte; anisotrope Temperaturfaktoren / Wasserstoffatome: isotrope Temperatur- faktoren
Anzahl verfeinerter Parameter		235
Anzahl der Einschränkungen		0
Restelektronendichte in $\text{e Å}^{-3}$		+ 1.29 / – 1.28
Gütwerte der Verfeinerung $R_1$ ( $F_o > 4 \sigma(F_o)$ )		0.031
	$R_1$	0.049
(alle Daten)	$wR_2$	0.066
	$\text{Goof}$	0.91

**Tabelle A.1.45.**

Ortskoordinaten und äquivalente Koeffizienten  $U_{\text{eq}}$  der anisotropen Auslenkungsparameter von  $(\text{TaCl}_5)(\text{Ph}_3\text{PS})$ .

Atom	$x$	$y$	$z$	$U_{\text{eq}}$ in $\text{\AA}^2$
Ta(1)	0.24195(3)	0.74371(3)	0.30054(2)	0.03782(7)
Cl(10)	0.0768(2)	0.9626(2)	0.3429(2)	0.0672(5)
Cl(11)	0.4487(2)	0.8166(2)	0.2007(1)	0.0564(4)
Cl(12)	0.2881(2)	0.7639(2)	0.4798(1)	0.0539(4)
Cl(13)	0.0791(2)	0.6236(2)	0.3958(1)	0.0518(4)
Cl(14)	0.1970(2)	0.7180(2)	0.1238(2)	0.0609(4)
P(1)	0.3994(1)	0.3382(2)	0.2620(1)	0.0337(3)
S(1)	0.4601(1)	0.5130(2)	0.2376(1)	0.0396(3)
C(1)	0.5665(5)	0.2002(6)	0.1832(4)	0.036(1)
C(2)	0.6893(6)	0.1791(7)	0.2197(5)	0.050(2)
C(3)	0.8172(6)	0.0723(7)	0.1670(6)	0.053(2)
C(4)	0.8236(6)	−0.0161(6)	0.0776(5)	0.047(1)
C(5)	0.7051(6)	0.0022(6)	0.0407(6)	0.049(2)
C(6)	0.5750(6)	0.1102(6)	0.0935(5)	0.042(1)
C(7)	0.3470(5)	0.2947(6)	0.4156(5)	0.038(1)
C(8)	0.3341(7)	0.1657(7)	0.4391(6)	0.053(2)
C(9)	0.3008(7)	0.1262(8)	0.5553(6)	0.058(2)
C(10)	0.2800(7)	0.2194(8)	0.6475(6)	0.059(2)
C(11)	0.2940(7)	0.3474(8)	0.6238(5)	0.054(2)
C(12)	0.3268(6)	0.3873(7)	0.5086(5)	0.043(1)
C(13)	0.2582(5)	0.3390(6)	0.1995(5)	0.038(1)
C(14)	0.2786(7)	0.3711(7)	0.0815(5)	0.048(2)
C(15)	0.1709(8)	0.3731(7)	0.0329(7)	0.061(2)
C(16)	0.0418(8)	0.3460(8)	0.1010(8)	0.067(2)
C(17)	0.0209(7)	0.3146(8)	0.2165(7)	0.064(2)
C(18)	0.1279(6)	0.3103(7)	0.2670(6)	0.048(2)
H(2)	0.6846	0.2379	0.2802	0.059
H(3)	0.8987	0.0594	0.1913	0.064
H(4)	0.9097	−0.0887	0.0425	0.056
H(5)	0.7110	−0.0573	−0.0198	0.059
H(6)	0.4940	0.1221	0.0687	0.050
H(8)	0.3477	0.1044	0.3770	0.063
H(9)	0.2925	0.0390	0.5709	0.069
H(10)	0.2566	0.1948	0.7254	0.070
H(11)	0.2813	0.4083	0.6860	0.065
H(12)	0.3351	0.4745	0.4934	0.051

**Tabelle A.1.45 - Fortsetzung.**

Ortskoordinaten und äquivalente Koeffizienten  $U_{eq}$  der anisotropen Auslenkungsparameter von  $(TaCl_5)(Ph_3PS)$ .

Atom	$x$	$y$	$z$	$U_{eq}$ in $\text{\AA}^2$
H(14)	0.3644	0.3909	0.0360	0.058
H(15)	0.1852	0.3928	−0.0458	0.073
H(16)	−0.0310	0.3491	0.0684	0.081
H(17)	−0.0659	0.2960	0.2613	0.077
H(18)	0.1132	0.2885	0.3452	0.057

**Tabelle A.1.46.** Thermische Auslenkungsparameter  $U_{ij}$  von  $(TaCl_5)(Ph_3PS)$ ,  $T = 20\text{ °C}$ .

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{12}$	$U_{13}$	$U_{23}$
Ta(1)	0.0437(1)	0.0345(1)	0.0361(1)	−0.01121(8)	−0.01546(8)	0.00308(9)
Cl(10)	0.079(1)	0.039(1)	0.078(1)	0.0014(8)	−0.0365(9)	−0.0001(9)
Cl(11)	0.0654(9)	0.057(1)	0.0536(9)	−0.0337(8)	−0.0168(7)	0.0099(8)
Cl(12)	0.0697(9)	0.052(1)	0.0423(8)	−0.0136(8)	−0.0260(7)	−0.0021(7)
Cl(13)	0.0417(7)	0.051(1)	0.0563(9)	−0.0163(6)	−0.0066(6)	0.0043(7)
Cl(14)	0.089(1)	0.057(1)	0.0538(9)	−0.0268(9)	−0.0434(9)	0.0110(8)
P(1)	0.0351(6)	0.0341(8)	0.0312(6)	−0.0101(5)	−0.0108(5)	0.0004(6)
S(1)	0.0384(6)	0.0353(8)	0.0424(7)	−0.0129(6)	−0.0089(5)	0.0016(6)
C(1)	0.039(2)	0.037(3)	0.032(2)	−0.014(2)	−0.011(2)	0.005(2)
C(2)	0.047(3)	0.058(4)	0.043(3)	−0.011(3)	−0.019(2)	−0.006(3)
C(3)	0.039(3)	0.061(5)	0.058(4)	−0.007(3)	−0.023(3)	0.002(3)
C(4)	0.040(3)	0.039(4)	0.050(3)	−0.006(2)	−0.006(2)	0.002(3)
C(5)	0.051(3)	0.036(4)	0.053(3)	−0.009(3)	−0.014(3)	−0.007(3)
C(6)	0.039(3)	0.038(3)	0.048(3)	−0.010(2)	−0.016(2)	−0.003(3)
C(7)	0.035(2)	0.041(3)	0.038(3)	−0.009(2)	−0.014(2)	0.000(2)
C(8)	0.063(4)	0.044(4)	0.048(3)	−0.019(3)	−0.014(3)	0.004(3)
C(9)	0.065(4)	0.052(5)	0.057(4)	−0.024(3)	−0.017(3)	0.016(3)
C(10)	0.060(4)	0.076(6)	0.040(3)	−0.025(4)	−0.015(3)	0.019(3)
C(11)	0.065(4)	0.062(5)	0.039(3)	−0.019(3)	−0.022(3)	0.006(3)
C(12)	0.047(3)	0.044(4)	0.036(3)	−0.010(2)	−0.016(2)	0.001(3)
C(13)	0.037(2)	0.035(3)	0.041(3)	−0.006(2)	−0.016(2)	−0.002(2)
C(14)	0.054(3)	0.041(4)	0.047(3)	−0.006(3)	−0.021(3)	−0.003(3)
C(15)	0.086(5)	0.041(4)	0.063(4)	−0.003(3)	−0.050(4)	−0.002(3)
C(16)	0.067(4)	0.050(4)	0.097(6)	−0.004(3)	−0.055(4)	−0.012(4)
C(17)	0.041(3)	0.060(5)	0.093(6)	−0.014(3)	−0.024(3)	−0.014(4)
C(18)	0.045(3)	0.046(4)	0.049(3)	−0.013(3)	−0.013(2)	−0.003(3)



**Tabelle A.1.47.**Kristallographische Daten und Angaben zur Strukturbestimmung für  $(\text{NbCl}_5)(\text{Ph}_3\text{PS})$ .

Summenformel		$\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{Cl}_5\text{NbPS}$
Molare Masse in $\text{g mol}^{-1}$		564.53
Kristallsystem, Raumgruppe		triklin, $P\bar{1}$ (Nr. 2)
Formeleinheiten pro Elementarzelle $Z$		2
Meßtemperatur in K	$T$	293(2)
Gitterparameter in Å bzw. Grad	$a$	10.018(3)
	$b$	10.286(3)
	$c$	12.006(3)
	$\alpha$	89.17(3)
	$\beta$	70.24(3)
	$\gamma$	73.14(3)
Zellvolumen in Å <sup>3</sup>	$V$	1109.5(3)
Berechnete Dichte in $\text{g cm}^{-3}$	$\rho$	1.69
Kristallgröße in mm		$0.20 \times 0.16 \times 0.06$
Meßgerät		Bildplattendiffraktometer (IPDS-I, Stoe) Graphit-Monochromator MoK $_{\alpha}$ -Strahlung ( $\lambda = 0.71073$ Å)
Meßbereich in Grad	$2\theta$	4.5 – 55.4 $-13 \leq h \leq 13$ $-13 \leq k \leq 13$ $-15 \leq l \leq 15$
Absorptionskorrektur		numerisch anhand einer optisch ermittelten Kristallgestalt [D]
Absorptionskoeffizient in $\text{mm}^{-1}$	$\mu$ (MoK $_{\alpha}$ )	1.31
Anzahl gemessener Reflexe (unabhängig)		9515 (4779)
Gütwerte der Mittelung	$R_{\text{int}}, R_{\sigma}$	0.030, 0.072
Strukturlösung		SHELXS 97 [J], direkte Methoden
Strukturverfeinerung		SHELXL 97 [J], Methode der kleinsten Fehlerquadrate; vollständige Matrix; Basis: $F_o^2$ -Werte; anisotrope Temperaturfaktoren / Wasserstoffatome: isotrope Temperatur- faktoren
Anzahl verfeinerter Parameter		235
Anzahl der Einschränkungen		0
Restelektronendichte in $\text{e Å}^{-3}$		+ 0.91 / – 0.27
Gütwerte der Verfeinerung $R_1$ ( $F_o > 4 \sigma(F_o)$ )		0.036
	$R_1$	0.068
(alle Daten)	$wR_2$	0.085
	$GooF$	0.93

**Tabelle A.1.48.**

Ortskoordinaten und äquivalente Koeffizienten  $U_{\text{eq}}$  der anisotropen Auslenkungsparameter von  $(\text{NbCl}_5)(\text{Ph}_3\text{PS})$ .

Atom	$x$	$y$	$z$	$U_{\text{eq}}$ in $\text{\AA}^2$
Nb(1)	0.24129(5)	0.74478(4)	0.30089(4)	0.0420(1)
Cl(10)	0.0784(2)	0.9651(1)	0.3432(2)	0.0719(4)
Cl(11)	0.4521(2)	0.8143(1)	0.2001(1)	0.0611(3)
Cl(12)	0.2871(2)	0.7649(1)	0.4803(1)	0.0585(3)
Cl(13)	0.0799(1)	0.6219(1)	0.3959(1)	0.0558(3)
Cl(14)	0.1941(2)	0.7199(1)	0.1251(1)	0.0663(4)
P(1)	0.3996(1)	0.3379(1)	0.2614(1)	0.0376(2)
S(1)	0.4608(1)	0.5130(1)	0.2362(1)	0.0437(3)
C(1)	0.5668(5)	0.1988(4)	0.1828(4)	0.0395(9)
C(2)	0.6892(6)	0.1760(5)	0.2202(5)	0.054(1)
C(3)	0.8158(6)	0.0687(5)	0.1678(5)	0.057(1)
C(4)	0.8237(5)	−0.0181(5)	0.0773(5)	0.051(1)
C(5)	0.7045(6)	0.0037(5)	0.0386(5)	0.054(1)
C(6)	0.5754(5)	0.1109(4)	0.0917(4)	0.046(1)
C(7)	0.3466(5)	0.2962(4)	0.4151(4)	0.041(1)
C(8)	0.3336(6)	0.1644(5)	0.4392(5)	0.055(1)
C(9)	0.2997(6)	0.1284(5)	0.5548(5)	0.063(1)
C(10)	0.2799(6)	0.2201(6)	0.6460(5)	0.063(1)
C(11)	0.2929(6)	0.3491(5)	0.6232(5)	0.060(1)
C(12)	0.3269(5)	0.3876(4)	0.5074(4)	0.046(1)
C(13)	0.2559(5)	0.3384(4)	0.2000(4)	0.042(1)
C(14)	0.2772(6)	0.3713(4)	0.0828(5)	0.052(1)
C(15)	0.1692(7)	0.3749(5)	0.0343(5)	0.062(2)
C(16)	0.0404(7)	0.3468(5)	0.1012(6)	0.070(2)
C(17)	0.0194(6)	0.3143(5)	0.2161(6)	0.068(2)
C(18)	0.1262(5)	0.3097(5)	0.2673(5)	0.053(1)
H(2)	0.6848	0.2339	0.2810	0.065
H(3)	0.8964	0.0545	0.1933	0.068
H(4)	0.9091	−0.0910	0.0425	0.061
H(5)	0.7106	−0.0537	−0.0233	0.065
H(6)	0.4948	0.1240	0.0664	0.055
H(8)	0.3477	0.1023	0.3777	0.066
H(9)	0.2902	0.0422	0.5709	0.075
H(10)	0.2577	0.1950	0.7234	0.076
H(11)	0.2789	0.4104	0.6854	0.072
H(12)	0.3364	0.4741	0.4922	0.055

**Tabelle A.1.48 - Fortsetzung.**

Ortskoordinaten und äquivalente Koeffizienten  $U_{eq}$  der anisotropen Auslenkungsparameter von  $(\text{NbCl}_5)(\text{Ph}_3\text{PS})$ .

Atom	$x$	$y$	$z$	$U_{eq}$ in $\text{\AA}^2$
H(14)	0.3638	0.3907	0.0378	0.062
H(15)	0.1834	0.3964	−0.0435	0.074
H(16)	−0.0323	0.3498	0.0686	0.084
H(17)	−0.0675	0.2949	0.2603	0.082
H(18)	0.1111	0.2879	0.3451	0.064

**Tabelle A.1.49.** Thermische Auslenkungsparameter  $U_{ij}$  von  $(\text{NbCl}_5)(\text{Ph}_3\text{PS})$ ,  $T = 20\text{ }^\circ\text{C}$ .

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{12}$	$U_{13}$	$U_{23}$
Nb(1)	0.0490(3)	0.0351(2)	0.0443(3)	−0.0141(2)	−0.0181(2)	0.0048(2)
Cl(10)	0.083(1)	0.0417(6)	0.086(1)	−0.0004(6)	−0.0382(9)	−0.0006(6)
Cl(11)	0.0709(9)	0.0599(7)	0.0612(9)	−0.0379(7)	−0.0186(8)	0.0127(6)
Cl(12)	0.0747(9)	0.0537(7)	0.0502(8)	−0.0160(6)	−0.0282(8)	−0.0014(6)
Cl(13)	0.0467(7)	0.0507(6)	0.0636(9)	−0.0185(5)	−0.0083(7)	0.0051(6)
Cl(14)	0.096(1)	0.0596(7)	0.0625(9)	−0.0301(8)	−0.0468(9)	0.0131(7)
P(1)	0.0400(6)	0.0350(5)	0.0383(7)	−0.0127(5)	−0.0129(6)	0.0016(5)
S(1)	0.0430(6)	0.0382(5)	0.0485(7)	−0.0163(5)	−0.0110(6)	0.0032(5)
C(1)	0.043(2)	0.037(2)	0.038(3)	−0.013(2)	−0.012(2)	0.005(2)
C(2)	0.054(3)	0.060(3)	0.051(3)	−0.016(2)	−0.024(3)	−0.007(2)
C(3)	0.043(3)	0.063(3)	0.062(4)	−0.009(2)	−0.022(3)	0.005(3)
C(4)	0.043(3)	0.039(2)	0.061(3)	−0.007(2)	−0.011(3)	0.004(2)
C(5)	0.056(3)	0.042(2)	0.060(3)	−0.013(2)	−0.017(3)	−0.007(2)
C(6)	0.046(3)	0.041(2)	0.053(3)	−0.013(2)	−0.021(3)	−0.001(2)
C(7)	0.040(2)	0.043(2)	0.039(3)	−0.013(2)	−0.013(2)	0.004(2)
C(8)	0.069(3)	0.046(2)	0.051(3)	−0.026(2)	−0.016(3)	0.005(2)
C(9)	0.075(4)	0.054(3)	0.060(4)	−0.028(3)	−0.020(3)	0.020(3)
C(10)	0.070(4)	0.076(4)	0.049(3)	−0.029(3)	−0.022(3)	0.023(3)
C(11)	0.074(4)	0.062(3)	0.047(3)	−0.021(3)	−0.025(3)	0.004(2)
C(12)	0.054(3)	0.041(2)	0.046(3)	−0.015(2)	−0.020(3)	0.005(2)
C(13)	0.045(3)	0.033(2)	0.050(3)	−0.008(2)	−0.020(2)	−0.003(2)
C(14)	0.062(3)	0.041(2)	0.052(3)	−0.010(2)	−0.024(3)	0.002(2)
C(15)	0.081(4)	0.042(3)	0.068(4)	−0.006(3)	−0.044(4)	0.000(2)
C(16)	0.077(4)	0.044(3)	0.107(5)	−0.005(3)	−0.065(4)	−0.009(3)
C(17)	0.052(3)	0.059(3)	0.098(5)	−0.017(3)	−0.031(4)	−0.009(3)
C(18)	0.048(3)	0.049(3)	0.061(3)	−0.015(2)	−0.016(3)	−0.004(2)

**Tabelle A.1.50.** Kristallographische Daten und Angaben zur Strukturbestimmung für (Ta<sub>2</sub>Cl<sub>10</sub>)(P<sub>4</sub>S<sub>10</sub>)<sub>2</sub> (triklin).

Summenformel		Cl <sub>5</sub> TaP <sub>4</sub> S <sub>10</sub>
Molare Masse in g mol <sup>-1</sup>		802.76
Kristallsystem, Raumgruppe		triklin, $P\bar{1}$ (Nr. 2)
Formeleinheiten pro Elementarzelle $Z$		2
Meßtemperatur in K	$T$	293(2)
Gitterparameter in Å bzw. Grad	$a$	9.643(3)
	$b$	10.963(3)
	$c$	11.572(3)
	$\alpha$	71.54(3)
	$\beta$	68.11(3)
	$\gamma$	67.61(3)
Zellvolumen in Å <sup>3</sup>	$V$	1027.6(5)
Berechnete Dichte in g cm <sup>-3</sup>	$\rho$	2.59
Kristallgröße in mm		0.22 × 0.20 × 0.19
Meßgerät		Bildplattendiffraktometer (IPDS-I, Stoe) Graphit-Monochromator MoK $\alpha$ -Strahlung ( $\lambda = 0.71073$ Å)
Meßbereich in Grad	$2\theta$	3.9 – 46.5 –10 ≤ $h$ ≤ 10 –12 ≤ $k$ ≤ 12 –12 ≤ $l$ ≤ 12
Absorptionskorrektur		numerisch anhand der optisch ermittelten Kristallgestalt [D]
Absorptionskoeffizient in mm <sup>-1</sup>	$\mu$ (MoK $\alpha$ )	7.31
Anzahl gemessener Reflexe (unabhängig)		5507 (2803)
Gütwerte der Mittelung	$R_{\text{int}}, R_{\sigma}$	0, 0.073
Strukturlösung		SHELXS 97 [J], direkte Methoden
Strukturverfeinerung		SHELXL 97 [J], Methode der kleinsten Fehlerquadrate; vollständige Matrix; Basis: $F_o^2$ -Werte; anisotrope Temperaturfaktoren; hklf 5 Format
Anzahl verfeinerter Parameter		182
Anzahl der Einschränkungen		0
Restelektronendichte in e Å <sup>-3</sup>		+ 1.84 / – 0.81
Gütwerte der Verfeinerung $R_1$ ( $F_o > 4 \sigma(F_o)$ )		0.050
	$R_1$	0.076
(alle Daten)	$wR_2$	0.188
	$GooF$	1.04
Zwillingsanteil des 2. Individuums	$BASF$	0.432(2)

**Tabelle A.1.51.**

Ortskoordinaten und äquivalente Koeffizienten  $U_{\text{eq}}$  der anisotropen Auslenkungsparameter von  $(\text{Ta}_2\text{Cl}_{10})(\text{P}_4\text{S}_{10})_2$  (triklin).

Atom	$x$	$y$	$z$	$U_{\text{eq}}$ in $\text{\AA}^2$
Ta(1)	0.04399(9)	0.13271(8)	0.33766(6)	0.0411(2)
Cl(1)	0.1405(5)	0.0132(5)	0.5353(4)	0.043(1)
Cl(2)	0.2125(6)	−0.0562(5)	0.2586(4)	0.053(1)
Cl(3)	−0.0775(6)	0.2143(6)	0.1835(4)	0.058(1)
Cl(4)	−0.1351(6)	0.2904(5)	0.4573(5)	0.054(1)
Cl(5)	0.2266(6)	0.2410(6)	0.2601(5)	0.061(1)
P(1)	0.0109(4)	0.3283(4)	0.7633(3)	0.0400(9)
P(2)	0.3084(5)	0.3551(5)	0.8425(4)	0.043(1)
P(3)	0.3849(5)	0.2705(5)	0.5585(3)	0.0409(9)
P(4)	0.3028(5)	0.0449(5)	0.8400(4)	0.0399(9)
S(1)	−0.2091(5)	0.3996(7)	0.7758(5)	0.055(1)
S(2)	0.0681(5)	0.4341(5)	0.8545(4)	0.043(1)
S(3)	0.1444(5)	0.3515(6)	0.5703(4)	0.045(1)
S(4)	0.0622(5)	0.1226(5)	0.8517(4)	0.043(1)
S(5)	0.3577(6)	0.4521(5)	0.9263(5)	0.055(1)
S(6)	0.4418(5)	0.3761(5)	0.6490(4)	0.044(1)
S(7)	0.3594(5)	0.1498(5)	0.9316(4)	0.0429(9)
S(8)	0.5052(6)	0.2908(6)	0.3823(4)	0.054(1)
S(9)	0.4370(5)	0.0650(5)	0.6471(4)	0.043(1)
S(10)	0.3490(6)	−0.1424(5)	0.9232(5)	0.052(1)

**Tabelle A.1.52.** Thermische Auslenkungsparameter  $U_{ij}$  von  $(\text{Ta}_2\text{Cl}_{10})(\text{P}_4\text{S}_{10})_2$  (tri.),  $T = 20\text{ }^\circ\text{C}$ .

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{12}$	$U_{13}$	$U_{23}$
Ta(1)	0.0400(4)	0.0407(4)	0.0402(3)	−0.0113(3)	−0.0088(2)	−0.0096(3)
Cl(1)	0.039(2)	0.047(2)	0.044(2)	−0.013(2)	−0.013(2)	−0.008(2)
Cl(2)	0.055(3)	0.046(3)	0.049(2)	−0.005(2)	−0.012(2)	−0.015(2)
Cl(3)	0.060(3)	0.063(3)	0.051(2)	−0.016(3)	−0.022(2)	−0.008(2)
Cl(4)	0.043(2)	0.043(3)	0.069(3)	−0.006(2)	−0.008(2)	−0.020(2)
Cl(5)	0.056(3)	0.064(3)	0.066(3)	−0.030(3)	−0.010(2)	−0.012(3)
P(1)	0.030(2)	0.041(2)	0.047(2)	−0.005(2)	−0.010(2)	−0.014(2)
P(2)	0.047(2)	0.044(2)	0.042(2)	−0.018(2)	−0.010(2)	−0.011(2)
P(3)	0.041(2)	0.043(2)	0.037(2)	−0.015(2)	−0.004(2)	−0.013(2)
P(4)	0.036(2)	0.037(2)	0.042(2)	−0.007(2)	−0.010(2)	−0.007(2)
S(1)	0.033(2)	0.059(3)	0.071(3)	−0.009(2)	−0.015(2)	−0.019(3)
S(2)	0.037(2)	0.045(3)	0.049(2)	−0.013(2)	−0.008(2)	−0.016(2)
S(3)	0.043(2)	0.049(3)	0.041(2)	−0.008(2)	−0.016(2)	−0.010(2)
S(4)	0.039(2)	0.040(2)	0.046(2)	−0.013(2)	−0.012(2)	−0.003(2)
S(5)	0.058(3)	0.057(3)	0.058(3)	−0.015(2)	−0.018(2)	−0.022(2)
S(6)	0.044(2)	0.051(3)	0.042(2)	−0.025(2)	−0.006(2)	−0.010(2)
S(7)	0.045(2)	0.045(2)	0.043(2)	−0.016(2)	−0.016(2)	−0.009(2)
S(8)	0.055(3)	0.066(3)	0.039(2)	−0.025(3)	−0.001(2)	−0.015(2)
S(9)	0.044(2)	0.041(2)	0.039(2)	−0.010(2)	−0.007(2)	−0.012(2)
S(10)	0.055(3)	0.041(3)	0.056(3)	−0.011(2)	−0.021(2)	−0.001(2)

**Tabelle A.1.53.** Kristallographische Daten und Angaben zur Strukturbestimmung für (Ta<sub>2</sub>Cl<sub>10</sub>)(P<sub>4</sub>S<sub>10</sub>)<sub>2</sub> (monoklin).

Summenformel		Cl <sub>5</sub> TaP <sub>4</sub> S <sub>10</sub>
Molare Masse in g mol <sup>-1</sup>		802.76
Kristallsystem, Raumgruppe		monoklin, <i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>n</i> (Nr. 14)
Formeleinheiten pro Elementarzelle <i>Z</i>		4
Meßtemperatur in K	<i>T</i>	293(2)
Gitterparameter in Å bzw. Grad	<i>a</i>	12.001(3)
	<i>b</i>	10.983(3)
	<i>c</i>	15.991(4)
	<i>β</i>	102.24(3)
Zellvolumen in Å <sup>3</sup>	<i>V</i>	2059.8(9)
Berechnete Dichte in g cm <sup>-3</sup>	<i>ρ</i>	2.59
Kristallgröße in mm		0.26 × 0.17 × 0.17
Meßgerät		Bildplattendiffraktometer (IPDS-I, Stoe) Graphit-Monochromator MoK <sub>α</sub> -Strahlung ( <i>λ</i> = 0.71073 Å)
Meßbereich in Grad	2 <i>θ</i>	4.5 – 53.3 –14 ≤ <i>h</i> ≤ 15 –13 ≤ <i>k</i> ≤ 13 –20 ≤ <i>l</i> ≤ 19
Absorptionskorrektur		numerisch; auf Grundlage äquivalenter Reflexe Optimierung der zuvor optisch ermittelten Kristallgestalt [D, E]
Absorptionskoeffizient in mm <sup>-1</sup>	<i>μ</i> (MoK <sub>α</sub> )	7.31
Anzahl gemessener Reflexe (unabhängig)		14284 (4247)
Gütwerte der Mittelung	<i>R</i> <sub>int</sub> , <i>R</i> <sub>σ</sub>	0.048, 0.042
Strukturlösung		SHELXS 97 [J], direkte Methoden
Strukturverfeinerung		SHELXL 97 [J], Methode der kleinsten Fehlerquadrate; vollständige Matrix; Basis: <i>F</i> <sub>o</sub> <sup>2</sup> -Werte; anisotrope Temperaturfaktoren; HKLF 5 Format
Anzahl verfeinerter Parameter		184
Anzahl der Einschränkungen		0
Restelektronendichte in e Å <sup>-3</sup>		+ 2.23 / – 0.90
Gütwerte der Verfeinerung <i>R</i> <sub>1</sub> ( <i>F</i> <sub>o</sub> > 4 <i>σ</i> ( <i>F</i> <sub>o</sub> ))		0.043
	<i>R</i> <sub>1</sub>	0.065
(alle Daten)	<i>wR</i> <sub>2</sub>	0.103
	<i>Goof</i>	1.09

**Tabelle A.1.54.**

Ortskoordinaten und äquivalente Koeffizienten  $U_{\text{eq}}$  der anisotropen Auslenkungsparameter von  $(\text{Ta}_2\text{Cl}_{10})(\text{P}_4\text{S}_{10})_2$  (monoklin).

Atom	$x$	$y$	$z$	$U_{\text{eq}}$ in $\text{\AA}^2$
Ta(1a)	−0.10335(3)	0.09125(3)	0.55897(2)	0.0327(1)
Ta(1b)	0.1038(3)	0.2540(3)	0.4417(3)	0.0327(1)
Cl(1)	0.0518(2)	−0.0732(2)	0.5880(1)	0.0358(4)
Cl(2)	−0.2281(2)	−0.0687(2)	0.5145(2)	0.0480(5)
Cl(3)	−0.2328(2)	0.2381(2)	0.5094(2)	0.0530(6)
Cl(4)	0.0465(2)	0.2318(2)	0.5896(2)	0.0459(5)
Cl(5)	−0.1213(2)	0.0829(3)	0.6976(1)	0.0512(5)
P(1)	−0.0202(1)	0.4211(2)	0.8222(1)	0.0302(4)
P(2)	−0.0151(2)	0.7359(2)	0.8244(1)	0.0344(4)
P(3)	0.1632(2)	0.5760(2)	0.7215(1)	0.0343(4)
P(4)	−0.1264(2)	0.5815(2)	0.6368(1)	0.0356(4)
S(1)	−0.0393(2)	0.2783(2)	0.8883(2)	0.0453(5)
S(2)	−0.0363(2)	0.5774(2)	0.8946(1)	0.0361(4)
S(3)	0.1428(2)	0.4193(2)	0.7924(1)	0.0333(4)
S(4)	−0.1469(2)	0.4243(2)	0.7084(1)	0.0336(4)
S(5)	−0.0313(2)	0.8786(2)	0.8906(2)	0.0506(6)
S(6)	0.1485(2)	0.7338(2)	0.7948(1)	0.0384(5)
S(7)	−0.1404(2)	0.7396(2)	0.7093(1)	0.0374(5)
S(8)	0.3121(2)	0.5754(2)	0.6932(2)	0.0492(5)
S(9)	0.0374(2)	0.5811(2)	0.6067(1)	0.0400(4)
S(10)	−0.2408(2)	0.5838(3)	0.5320(2)	0.0516(5)

Besetzungsfaktoren von Ta(1a) und Ta(1b): 0.92, 0.08



**Tabelle A.1.55.**Thermische Auslenkungsparameter  $U_{ij}$  von  $(\text{Ta}_2\text{Cl}_{10})(\text{P}_4\text{S}_{10})_2$  (mo.),  $T = 20\text{ }^\circ\text{C}$ .

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{12}$	$U_{13}$	$U_{23}$
Ta(1a)	0.0283(2)	0.0367(2)	0.0336(2)	0.0006(2)	0.0079(1)	−0.0025(2)
Ta(1b)	0.0283(2)	0.0367(2)	0.0336(2)	0.0006(2)	0.0079(1)	−0.0025(2)
Cl(1)	0.0358(8)	0.039(1)	0.0319(8)	0.0053(8)	0.0057(7)	0.0026(8)
Cl(2)	0.0370(9)	0.053(1)	0.054(1)	−0.0077(9)	0.0099(8)	−0.003(1)
Cl(3)	0.044(1)	0.048(1)	0.064(1)	0.012(1)	0.005(1)	0.007(1)
Cl(4)	0.041(1)	0.041(1)	0.055(1)	−0.0094(9)	0.0064(9)	0.002(1)
Cl(5)	0.058(1)	0.058(1)	0.040(1)	−0.006(1)	0.0134(9)	0.001(1)
P(1)	0.0305(8)	0.0298(9)	0.0306(8)	−0.0012(8)	0.0071(7)	0.0009(9)
P(2)	0.0326(9)	0.034(1)	0.037(1)	0.0018(8)	0.0068(8)	−0.0027(8)
P(3)	0.0304(8)	0.036(1)	0.0378(9)	0.0001(8)	0.0107(7)	0.0008(9)
P(4)	0.0322(8)	0.038(1)	0.0342(9)	−0.0006(9)	0.0026(7)	0.000(1)
S(1)	0.050(1)	0.044(1)	0.042(1)	−0.006(1)	0.0119(9)	0.006(1)
S(2)	0.0367(9)	0.042(1)	0.0313(8)	0.0007(9)	0.0100(7)	0.0018(9)
S(3)	0.0308(8)	0.0309(9)	0.0389(9)	0.0037(8)	0.0092(7)	0.0033(9)
S(4)	0.0321(8)	0.033(1)	0.0341(9)	−0.0052(8)	0.0027(7)	−0.0002(9)
S(5)	0.054(1)	0.049(1)	0.049(1)	0.002(1)	0.012(1)	−0.013(1)
S(6)	0.0365(9)	0.037(1)	0.043(1)	0.0013(8)	0.0119(8)	−0.0030(9)
S(7)	0.0348(9)	0.034(1)	0.040(1)	0.0091(8)	0.0007(8)	−0.0031(9)
S(8)	0.039(1)	0.059(1)	0.055(1)	0.010(1)	0.0212(9)	0.005(1)
S(9)	0.0348(9)	0.049(1)	0.0355(9)	0.003(1)	0.0069(7)	−0.005(1)
S(10)	0.044(1)	0.055(1)	0.048(1)	0.000(1)	−0.0091(9)	−0.006(1)

Die thermischen Auslenkungsparameter der Atome Ta(1a) und Ta(1b) wurden gekoppelt.

**Tabelle A.1.56.**Kristallographische Daten und Angaben zur Strukturbestimmung für  $(\text{Nb}_2\text{Cl}_{10})(\text{P}_4\text{S}_{10})_2$ .

Summenformel		$\text{Cl}_5\text{NbP}_4\text{S}_{10}$
Molare Masse in $\text{g mol}^{-1}$		714.72
Kristallsystem, Raumgruppe		triklin, $P\bar{1}$ (Nr. 2)
Formeleinheiten pro Elementarzelle $Z$		2
Meßtemperatur in K	$T$	293(2)
Gitterparameter in Å bzw. Grad	$a$	9.577(3)
	$b$	10.894(3)
	$c$	11.477(3)
	$\alpha$	71.40(3)
	$\beta$	68.14(3)
	$\gamma$	67.58(3)
Zellvolumen in Å <sup>3</sup>	$V$	1005.2(5)
Berechnete Dichte in $\text{g cm}^{-3}$	$\rho$	2.36
Kristallgröße in mm		$0.20 \times 0.19 \times 0.11$
Meßgerät		Vierkreisdiffraktometer (Xcalibur S, Oxford) Graphit-Monochromator MoK $_{\alpha}$ -Strahlung ( $\lambda = 0.71073$ Å)
Meßbereich in Grad	$2\theta$	7.0 – 50.6 $-11 \leq h \leq 8$ $-13 \leq k \leq 12$ $-13 \leq l \leq 12$
Absorptionskorrektur		numerisch anhand der optisch ermittelten Kristallgestalt [G]
Absorptionskoeffizient in $\text{mm}^{-1}$	$\mu$ (MoK $_{\alpha}$ )	2.60
Anzahl gemessener Reflexe (unabhängig)		6587 (3563)
Gütwerte der Mittelung	$R_{\text{int}}, R_{\sigma}$	0.044, 0.071
Strukturlösung		SHELXS 97 [J], direkte Methoden
Strukturverfeinerung		SHELXL 97 [J], Methode der kleinsten Fehlerquadrate; vollständige Matrix; Basis: $F_o^2$ -Werte; anisotrope Temperaturfaktoren
Anzahl verfeinerter Parameter		181
Anzahl der Einschränkungen		0
Restelektronendichte in $\text{e Å}^{-3}$		+ 1.29 / – 0.66
Gütwerte der Verfeinerung $R_1$ ( $F_o > 4 \sigma(F_o)$ )		0.058
	$R_1$	0.088
(alle Daten)	$wR_2$	0.132
	$\text{Goof}$	1.03

**Tabelle A.1.57.**

Ortskoordinaten und äquivalente Koeffizienten  $U_{\text{eq}}$  der anisotropen Auslenkungsparameter von  $(\text{Nb}_2\text{Cl}_{10})(\text{P}_4\text{S}_{10})_2$ .

Atom	$x$	$y$	$z$	$U_{\text{eq}}$ in $\text{\AA}^2$
Nb(1)	0.04433(8)	0.13346(7)	0.33697(7)	0.0295(2)
Cl(1)	0.1414(2)	0.0130(2)	0.5361(2)	0.0294(4)
Cl(2)	0.2122(2)	−0.0561(2)	0.2561(2)	0.0394(5)
Cl(3)	−0.0772(3)	0.2154(2)	0.1814(2)	0.0440(5)
Cl(4)	−0.1350(2)	0.2905(2)	0.4578(2)	0.0400(5)
Cl(5)	0.2268(3)	0.2432(2)	0.2590(2)	0.0443(5)
P(1)	0.0108(2)	0.3282(2)	0.7627(2)	0.0284(5)
P(2)	0.3083(2)	0.3565(2)	0.8423(2)	0.0275(5)
P(3)	0.3858(2)	0.2705(2)	0.5579(2)	0.0276(5)
P(4)	0.3034(2)	0.0435(2)	0.8402(2)	0.0257(4)
S(1)	−0.2086(2)	0.4004(2)	0.7733(2)	0.0435(6)
S(2)	0.0673(2)	0.4341(2)	0.8548(2)	0.0302(5)
S(3)	0.1455(2)	0.3497(2)	0.5693(2)	0.0298(5)
S(4)	0.0630(2)	0.1220(2)	0.8519(2)	0.0297(4)
S(5)	0.3573(3)	0.4534(2)	0.9271(2)	0.0434(6)
S(6)	0.4432(2)	0.3767(2)	0.6491(2)	0.0308(5)
S(7)	0.3585(2)	0.1504(2)	0.9318(2)	0.0306(5)
S(8)	0.5057(3)	0.2902(2)	0.3812(2)	0.0403(5)
S(9)	0.4370(2)	0.0647(2)	0.6468(2)	0.0292(4)
S(10)	0.3499(3)	−0.1439(2)	0.9237(2)	0.0390(5)

**Tabelle A.1.58.** Thermische Auslenkungsparameter  $U_{ij}$  von  $(\text{Nb}_2\text{Cl}_{10})(\text{P}_4\text{S}_{10})_2$ ,  $T = 20\text{ }^\circ\text{C}$ .

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{12}$	$U_{13}$	$U_{23}$
Nb(1)	0.0305(4)	0.0284(4)	0.0280(4)	−0.0088(3)	−0.0075(3)	−0.0046(3)
Cl(1)	0.029(1)	0.032(1)	0.029(1)	−0.0125(8)	−0.0106(8)	−0.0028(8)
Cl(2)	0.036(1)	0.039(1)	0.037(1)	−0.006(1)	−0.0035(9)	−0.015(1)
Cl(3)	0.049(1)	0.047(1)	0.040(1)	−0.012(1)	−0.023(1)	−0.005(1)
Cl(4)	0.040(1)	0.034(1)	0.043(1)	−0.005(1)	−0.010(1)	−0.012(1)
Cl(5)	0.040(1)	0.046(1)	0.050(1)	−0.024(1)	−0.006(1)	−0.006(1)
P(1)	0.025(2)	0.027(1)	0.032(1)	−0.0046(9)	−0.0094(9)	−0.0068(9)
P(2)	0.030(2)	0.029(1)	0.026(1)	−0.0105(9)	−0.0087(9)	−0.0062(9)
P(3)	0.029(2)	0.029(1)	0.024(1)	−0.0091(9)	−0.0076(9)	−0.0045(9)
P(4)	0.025(1)	0.024(1)	0.026(1)	−0.0050(8)	−0.0076(8)	−0.0047(8)
S(1)	0.027(1)	0.045(1)	0.056(2)	−0.004(1)	−0.013(1)	−0.014(1)
S(2)	0.029(1)	0.028(1)	0.035(1)	−0.0053(9)	−0.0082(9)	−0.0138(9)
S(3)	0.028(1)	0.031(1)	0.027(1)	−0.0064(9)	−0.0101(8)	−0.0027(9)
S(4)	0.026(1)	0.027(1)	0.036(1)	−0.0091(8)	−0.0097(9)	−0.0028(9)
S(5)	0.050(1)	0.047(1)	0.043(1)	−0.016(1)	−0.015(1)	−0.018(1)
S(6)	0.034(1)	0.035(1)	0.028(1)	−0.0177(9)	−0.0056(8)	−0.0073(9)
S(7)	0.036(1)	0.032(1)	0.026(1)	−0.0098(9)	−0.0143(9)	−0.0023(9)
S(8)	0.044(1)	0.046(1)	0.026(1)	−0.017(1)	−0.0043(9)	−0.005(1)
S(9)	0.031(1)	0.026(1)	0.027(1)	−0.0062(9)	−0.0060(8)	−0.0062(9)
S(10)	0.044(1)	0.030(1)	0.040(1)	−0.011(1)	−0.015(1)	0.002(1)

**Tabelle A.1.59.**Kristallographische Daten und Angaben zur Strukturbestimmung für  $\alpha$ -P<sub>4</sub>S<sub>5</sub>.

Summenformel		P <sub>4</sub> S <sub>5</sub>	
Molare Masse in g mol <sup>-1</sup>		284.22	
Kristallsystem, Raumgruppe		monoklin, <i>P</i> 2 <sub>1</sub> (Nr. 4)	
Formeleinheiten pro Elementarzelle <i>Z</i>		2	
Meßtemperatur in K	<i>T</i>	293(2)	123(2)
Gitterparameter in Å bzw. Grad	<i>a</i>	6.434(2)	6.388(2)
	<i>b</i>	10.962(3)	10.929(3)
	<i>c</i>	6.727(2)	6.698(2)
	$\beta$	111.51(3)	111.56(3)
Zellvolumen in Å <sup>3</sup>	<i>V</i>	441.4(2)	434.9(2)
Berechnete Dichte in g cm <sup>-3</sup>	$\rho$	2.14	2.17
Kristallgröße in mm		0.23 × 0.22 × 0.20	
Meßgerät		Bildplattendiffraktometer (IPDS-I, Stoe) Graphit-Monochromator MoK $\alpha$ -Strahlung ( $\lambda = 0.71073$ Å)	
Meßbereich in Grad	$2\theta$	6.5 – 55.3	6.5 – 55.0
		$-8 \leq h \leq 8$	$-8 \leq h \leq 8$
		$-13 \leq k \leq 13$	$-14 \leq k \leq 14$
		$-8 \leq l \leq 8$	$-8 \leq l \leq 8$
Absorptionskorrektur		numerisch; auf Grundlage äquivalenter Reflexe Optimierung der zuvor optisch ermittelten Kristallgestalt [D, E]	
Absorptionskoeffizient in mm <sup>-1</sup>	$\mu$ (MoK $\alpha$ )	1.95	1.98
Anzahl gemessener Reflexe (unabhängig)		3769 (2004)	3694 (1992)
Gütwerte der Mittelung	<i>R</i> <sub>int</sub> , <i>R</i> <sub><math>\sigma</math></sub>	0.018, 0.025	0.018, 0.022
Strukturlösung		SHELXS 97 [J], direkte Methoden	
Strukturverfeinerung		SHELXL 97 [J], Methode der kleinsten Fehlerquadrate; vollständige Matrix; Basis: <i>F</i> <sub>o</sub> <sup>2</sup> -Werte; anisotrope Temperaturfaktoren	
Anzahl verfeinerter Parameter		82	
Anzahl der Einschränkungen		1	
Flack-Parameter	<i>x</i>	0.1(3) [250]	0.1(3) [250]
Restelektronendichte in e Å <sup>-3</sup>		+ 0.34 / – 0.21	+ 0.53 / – 0.26
Gütwerte der Verfeinerung <i>R</i> <sub>1</sub> ( <i>F</i> <sub>o</sub> > 4 $\sigma$ ( <i>F</i> <sub>o</sub> ))		0.022	0.022
	<i>R</i> <sub>1</sub>	0.024	0.024
(alle Daten)	<i>wR</i> <sub>2</sub>	0.057	0.060
	<i>GooF</i>	1.16	1.13

**Tabelle A.1.60.**

Ortskoordinaten und äquivalente Koeffizienten  $U_{\text{eq}}$  der anisotropen Auslenkungsparameter von  $\alpha\text{-P}_4\text{S}_5$ ,  $T = 20\text{ }^\circ\text{C}$ .

Atom	$x$	$y$	$z$	$U_{\text{eq}}$ in $\text{\AA}^2$
P(1)	0.6850(1)	0.00351(8)	0.4009(1)	0.0395(2)
P(2)	0.7580(1)	0.25846(7)	0.5737(1)	0.0288(2)
P(3)	0.4641(1)	0.13310(8)	0.4981(1)	0.0351(2)
P(4)	0.4781(1)	0.23926(8)	0.0512(1)	0.0384(2)
S(1)	0.8524(1)	0.37833(8)	0.8038(1)	0.0431(2)
S(12)	0.9669(1)	0.10572(8)	0.6192(1)	0.0416(2)
S(14)	0.6320(2)	0.06527(8)	0.0858(1)	0.0438(2)
S(24)	0.7223(1)	0.34730(7)	0.2864(1)	0.0397(2)
S(34)	0.2503(1)	0.20837(9)	0.2123(1)	0.0418(2)

**Tabelle A.1.61.**

Ortskoordinaten und äquivalente Koeffizienten  $U_{\text{eq}}$  der anisotropen Auslenkungsparameter von  $\alpha\text{-P}_4\text{S}_5$ ,  $T = -150\text{ }^\circ\text{C}$ .

Atom	$x$	$y$	$z$	$U_{\text{eq}}$ in $\text{\AA}^2$
P(1)	0.6852(1)	0.00238(7)	0.4016(1)	0.0214(2)
P(2)	0.7574(1)	0.25871(7)	0.5755(1)	0.0165(2)
P(3)	0.4619(1)	0.13238(7)	0.4993(1)	0.0194(2)
P(4)	0.4758(1)	0.23974(7)	0.0494(1)	0.0208(2)
S(1)	0.8518(1)	0.37957(7)	0.8067(1)	0.0227(2)
S(12)	0.9690(1)	0.10534(7)	0.6226(1)	0.0224(2)
S(14)	0.6318(1)	0.06482(7)	0.0842(1)	0.0225(2)
S(24)	0.7222(1)	0.34797(7)	0.2866(1)	0.0216(2)
S(34)	0.2460(1)	0.20817(7)	0.2115(1)	0.0225(2)

**Tabelle A.1.62.** Thermische Auslenkungsparameter  $U_{ij}$  von  $\alpha$ -P<sub>4</sub>S<sub>5</sub>,  $T = 20$  °C.

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{12}$	$U_{13}$	$U_{23}$
P(1)	0.0444(4)	0.0285(4)	0.0403(4)	0.0019(3)	0.0094(3)	0.0003(3)
P(2)	0.0267(3)	0.0308(4)	0.0280(3)	0.0016(3)	0.0089(2)	−0.0004(3)
P(3)	0.0307(3)	0.0408(5)	0.0343(3)	−0.0031(3)	0.0126(3)	0.0046(3)
P(4)	0.0478(4)	0.0360(5)	0.0271(3)	−0.0019(3)	0.0085(3)	0.0018(3)
S(1)	0.0475(4)	0.0420(5)	0.0340(3)	0.0014(3)	0.0080(3)	−0.0089(3)
S(12)	0.0308(3)	0.0385(5)	0.0480(4)	0.0086(3)	0.0055(3)	−0.0028(3)
S(14)	0.0563(5)	0.0391(5)	0.0367(4)	0.0007(4)	0.0179(3)	−0.0083(3)
S(24)	0.0510(4)	0.0342(4)	0.0332(3)	−0.0104(3)	0.0147(3)	0.0020(3)
S(34)	0.0287(3)	0.0492(5)	0.0406(4)	0.0025(3)	0.0047(3)	0.0032(3)

**Tabelle A.1.63.** Thermische Auslenkungsparameter  $U_{ij}$  von  $\alpha$ -P<sub>4</sub>S<sub>5</sub>,  $T = -150$  °C.

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{12}$	$U_{13}$	$U_{23}$
P(1)	0.0244(3)	0.0157(3)	0.0214(3)	0.0009(3)	0.0054(3)	0.0004(3)
P(2)	0.0159(3)	0.0173(3)	0.0161(3)	0.0001(3)	0.0056(2)	−0.0009(3)
P(3)	0.0179(3)	0.0214(4)	0.0193(3)	−0.0020(3)	0.0072(3)	0.0021(3)
P(4)	0.0256(3)	0.0197(4)	0.0154(3)	−0.0007(3)	0.0054(3)	0.0003(3)
S(1)	0.0254(3)	0.0216(4)	0.0186(3)	0.0006(3)	0.0051(2)	−0.0041(3)
S(12)	0.0176(3)	0.0213(4)	0.0248(3)	0.0037(3)	0.0037(2)	−0.0014(3)
S(14)	0.0281(4)	0.0202(4)	0.0193(3)	0.0002(3)	0.0089(3)	−0.0037(3)
S(24)	0.0281(3)	0.0184(3)	0.0181(3)	−0.0050(3)	0.0081(3)	0.0008(3)
S(34)	0.0167(3)	0.0254(4)	0.0221(3)	0.0012(3)	0.0033(3)	0.0012(3)

**Tabelle A.1.64.**Kristallographische Daten und Angaben zur Strukturbestimmung für  $\beta$ -P<sub>4</sub>S<sub>5</sub>.

Summenformel		P <sub>4</sub> S <sub>5</sub>	
Molare Masse in g mol <sup>-1</sup>		284.22	
Kristallsystem, Raumgruppe		monoklin, $P 2_1/m$ (Nr. 11)	
Formeleinheiten pro Elementarzelle $Z$		2	
Meßtemperatur in K	$T$	293(2)	123(2)
Gitterparameter in Å bzw. Grad	$a$	6.453(3)	6.407(2)
	$b$	11.056(4)	10.999(3)
	$c$	6.663(3)	6.654(2)
	$\beta$	115.79(3)	115.80(3)
Zellvolumen in Å <sup>3</sup>	$V$	428.0(3)	420.9(2)
Berechnete Dichte in g cm <sup>-3</sup>	$\rho$	2.21	2.24
Kristallgröße in mm		0.08 × 0.08 × 0.06	
Meßgerät		Bildplattendiffraktometer (IPDS-I, Stoe) Graphit-Monochromator MoK $\alpha$ -Strahlung ( $\lambda = 0.71073$ Å)	
Meßbereich in Grad	$2\theta$	6.8 – 55.3	6.8 – 55.4
		$-8 \leq h \leq 8$	$-8 \leq h \leq 8$
		$-14 \leq k \leq 14$	$-14 \leq k \leq 14$
		$-8 \leq l \leq 8$	$-8 \leq l \leq 8$
Absorptionskorrektur		numerisch; auf Grundlage äquivalenter Reflexe Optimierung der zuvor optisch ermittelten Kristallgestalt [D, E]	
Absorptionskoeffizient in mm <sup>-1</sup>	$\mu$ (MoK $\alpha$ )	2.01	2.04
Anzahl gemessener Reflexe (unabhängig)		3414 (993)	3561 (1007)
Gütwerte der Mittelung	$R_{\text{int}}, R_{\sigma}$	0.080, 0.093	0.076, 0.081
Strukturlösung		SHELXS 97 [J], direkte Methoden	
Strukturverfeinerung		SHELXL 97 [J], Methode der kleinsten Fehlerquadrate; vollständige Matrix; Basis: $F_o^2$ -Werte; anisotrope Temperaturfaktoren	
Anzahl verfeinerter Parameter		46	
Anzahl der Einschränkungen		0	
Restelektronendichte in e Å <sup>-3</sup>		+ 0.54 / – 0.40	+ 0.69 / – 0.57
Gütwerte der Verfeinerung $R_1$ ( $F_o > 4 \sigma(F_o)$ )		0.048	0.047
	$R_1$	0.102	0.078
(alle Daten)	$wR_2$	0.110	0.112
	$Goof$	0.93	0.93



**Tabelle A.1.65.**

Ortskoordinaten und äquivalente Koeffizienten  $U_{\text{eq}}$  der anisotropen Auslenkungsparameter von  $\alpha\text{-P}_4\text{S}_5$ ,  $T = 20\text{ }^\circ\text{C}$ .

Atom	$x$	$y$	$z$	$U_{\text{eq}}$ in $\text{\AA}^2$
P(1)	0.2849(5)	0.25	0.3396(4)	0.0479(7)
P(2)	0.8678(5)	0.25	0.7701(4)	0.0457(6)
P(3)	0.4210(3)	0.1459(1)	0.8564(3)	0.0414(4)
S(1)	0.6433(5)	0.25	0.4220(4)	0.0504(7)
S(2)	0.7657(3)	0.1057(2)	0.9172(3)	0.0478(5)
S(3)	0.2221(3)	0.1058(2)	0.5148(3)	0.0502(5)

**Tabelle A.1.66.**

Ortskoordinaten und äquivalente Koeffizienten  $U_{\text{eq}}$  der anisotropen Auslenkungsparameter von  $\alpha\text{-P}_4\text{S}_5$ ,  $T = -150\text{ }^\circ\text{C}$ .

Atom	$x$	$y$	$z$	$U_{\text{eq}}$ in $\text{\AA}^2$
P(1)	0.2819(4)	0.25	0.3358(4)	0.0295(4)
P(2)	0.8699(4)	0.25	0.7686(3)	0.0279(4)
P(3)	0.4193(3)	0.1450(1)	0.8553(2)	0.0262(3)
S(1)	0.6425(4)	0.25	0.4185(3)	0.0309(4)
S(2)	0.7665(2)	0.1042(1)	0.9165(2)	0.0293(3)
S(3)	0.2197(3)	0.1044(1)	0.5121(2)	0.0306(3)

**Tabelle A.1.67.** Thermische Auslenkungsparameter  $U_{ij}$  von  $\alpha\text{-P}_4\text{S}_5$ ,  $T = 20\text{ }^\circ\text{C}$ .

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{12}$	$U_{13}$	$U_{23}$
P(1)	0.039(2)	0.069(2)	0.034(1)	0	0.014(1)	0
P(2)	0.036(2)	0.062(2)	0.040(2)	0	0.017(1)	0
P(3)	0.044(1)	0.0391(7)	0.045(1)	-0.0001(8)	0.0228(9)	0.0072(7)
S(1)	0.038(2)	0.081(2)	0.033(1)	0	0.016(1)	0
S(2)	0.045(1)	0.0481(9)	0.050(1)	0.0111(8)	0.0199(9)	0.0096(7)
S(3)	0.049(1)	0.0468(9)	0.054(1)	-0.0125(8)	0.021(1)	-0.0129(8)

**Tabelle A.1.68.** Thermische Auslenkungsparameter  $U_{ij}$  von  $\alpha\text{-P}_4\text{S}_5$ ,  $T = -150\text{ }^\circ\text{C}$ .

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{12}$	$U_{13}$	$U_{23}$
P(1)	0.024(1)	0.040(1)	0.024(1)	0	0.0102(9)	0
P(2)	0.023(1)	0.036(1)	0.026(1)	0	0.0114(9)	0
P(3)	0.0265(7)	0.0258(6)	0.0272(7)	0.0001(5)	0.0126(6)	0.0034(5)
S(1)	0.0236(9)	0.047(1)	0.022(1)	0	0.0102(9)	0
S(2)	0.0270(7)	0.0296(6)	0.0301(7)	0.0055(5)	0.0112(6)	0.0049(5)
S(3)	0.0301(7)	0.0287(6)	0.0319(7)	-0.0061(5)	0.0124(6)	-0.0065(6)

**Tabelle A.1.69.**Kristallographische Daten und Angaben zur Strukturbestimmung für  $Ph_3PS$ .

Summenformel		$C_{18}H_{15}PS$
Molare Masse in $g\ mol^{-1}$		294.36
Kristallsystem, Raumgruppe		monoklin, $P\ 2_1/c$ (Nr. 14)
Formeleinheiten pro Elementarzelle $Z$		8
Meßtemperatur in K	$T$	293(2)
Gitterparameter in Å bzw. Grad	$a$	18.187(4)
	$b$	9.738(3)
	$c$	18.450(4)
	$\beta$	105.87(3)
Zellvolumen in Å <sup>3</sup>	$V$	3143(1)
Berechnete Dichte in $g\ cm^{-3}$	$\rho$	1.24
Kristallgröße in mm		$0.37 \times 0.26 \times 0.14$
Meßgerät		Bildplattendiffraktometer (IPDS-I, Stoe) Graphit-Monochromator Mo $K_\alpha$ -Strahlung ( $\lambda = 0.71073\ \text{Å}$ )
Meßbereich in Grad	$2\theta$	4.5 – 53.7 $-23 \leq h \leq 23$ $-12 \leq k \leq 12$ $-22 \leq l \leq 22$
Absorptionskorrektur		numerisch; auf Grundlage äquivalenter Reflexe Optimierung der zuvor optisch ermittelten Kristallgestalt [D, E]
Absorptionskoeffizient in $mm^{-1}$	$\mu\ (MoK_\alpha)$	0.30
Anzahl gemessener Reflexe (unabhängig)		22832 (6445)
Gütwerte der Mittelung	$R_{int}, R_\sigma$	0.032, 0.040
Strukturlösung		SHELXS 97 [J], direkte Methoden
Strukturverfeinerung		SHELXL 97 [J], Methode der kleinsten Fehlerquadrate; vollständige Matrix; Basis: $F_o^2$ -Werte; anisotrope Temperaturfaktoren / Wasserstoffatome: isotrope Temperatur- faktoren
Anzahl verfeinerter Parameter		361
Anzahl der Einschränkungen		0
Restelektronendichte in $e\ \text{Å}^{-3}$		+ 0.38 / – 0.15
Gütwerte der Verfeinerung $R_1\ (F_o > 4\ \sigma(F_o))$		0.040
	$R_1$	0.067
(alle Daten)	$wR_2$	0.090
	$Goof$	1.01

**Tabelle A.1.70.**

Ortskoordinaten und äquivalente Koeffizienten  $U_{\text{eq}}$  der anisotropen Auslenkungsparameter von  $Ph_3PS$ .

Atom	$x$	$y$	$z$	$U_{\text{eq}}$ in $\text{\AA}^2$
P(1)	0.06048(3)	0.84144(5)	0.17720(3)	0.0472(1)
P(2)	0.44221(3)	0.42374(5)	0.33112(3)	0.0492(1)
S(1)	0.10129(3)	0.99848(6)	0.13293(4)	0.0747(2)
S(2)	0.40441(3)	0.27219(7)	0.38220(4)	0.0779(2)
C(1)	−0.0428(1)	0.8377(2)	0.1475(1)	0.0474(4)
C(2)	−0.0790(1)	0.8516(2)	0.0691(1)	0.0573(5)
C(3)	−0.1571(1)	0.8528(2)	0.0432(1)	0.0635(6)
C(4)	−0.2000(1)	0.8411(2)	0.0947(1)	0.0664(6)
C(5)	−0.1648(1)	0.8279(2)	0.1721(1)	0.0651(6)
C(6)	−0.0861(1)	0.8264(2)	0.1991(1)	0.0553(5)
C(7)	0.09124(9)	0.6747(2)	0.1503(1)	0.0460(4)
C(8)	0.0419(1)	0.5703(2)	0.1158(1)	0.0581(5)
C(9)	0.0699(1)	0.4451(2)	0.0980(1)	0.0684(6)
C(10)	0.1466(1)	0.4230(2)	0.1147(1)	0.0688(6)
C(11)	0.1961(1)	0.5263(2)	0.1486(1)	0.0676(6)
C(12)	0.1690(1)	0.6513(2)	0.1661(1)	0.0576(5)
C(13)	0.0906(1)	0.8389(2)	0.2818(1)	0.0479(4)
C(14)	0.0782(1)	0.7232(2)	0.3231(1)	0.0597(5)
C(15)	0.1022(1)	0.7224(3)	0.4026(1)	0.0736(6)
C(16)	0.1399(1)	0.8355(3)	0.4419(1)	0.0772(7)
C(17)	0.1529(1)	0.9498(3)	0.4022(1)	0.0732(7)
C(18)	0.1283(1)	0.9524(2)	0.3226(1)	0.0597(5)
C(19)	0.5453(1)	0.4259(2)	0.3550(1)	0.0476(4)
C(20)	0.5861(1)	0.4165(2)	0.4324(1)	0.0630(5)
C(21)	0.6644(1)	0.4111(2)	0.4534(1)	0.0686(6)
C(22)	0.7028(1)	0.4134(2)	0.3980(1)	0.0651(6)
C(23)	0.6635(1)	0.4238(2)	0.3218(1)	0.0652(6)
C(24)	0.5847(1)	0.4299(2)	0.2999(1)	0.0549(5)
C(25)	0.4122(1)	0.5928(2)	0.3552(1)	0.0489(4)
C(26)	0.4616(1)	0.6985(2)	0.3871(1)	0.0589(5)
C(27)	0.4337(2)	0.8262(2)	0.4032(1)	0.0716(6)
C(28)	0.3569(2)	0.8473(3)	0.3866(1)	0.0738(7)
C(29)	0.3071(1)	0.7424(3)	0.3554(1)	0.0715(6)
C(30)	0.3343(1)	0.6159(2)	0.3397(1)	0.0623(5)

**Tabelle A.1.70 - Fortsetzung.**

Ortskoordinaten und äquivalente Koeffizienten  $U_{\text{eq}}$  der anisotropen Auslenkungsparameter von  $Ph_3PS$ .

Atom	$x$	$y$	$z$	$U_{\text{eq}}$ in $\text{\AA}^2$
C(31)	0.4081(1)	0.4190(2)	0.2266(1)	0.0488(4)
C(32)	0.4170(1)	0.5323(2)	0.1821(1)	0.0592(5)
C(33)	0.3911(1)	0.5269(3)	0.1028(1)	0.0716(6)
C(34)	0.3555(1)	0.4088(3)	0.0673(1)	0.0749(7)
C(35)	0.3460(1)	0.2971(2)	0.1102(1)	0.0717(7)
C(36)	0.3719(1)	0.3009(2)	0.1896(1)	0.0599(5)
H(2)	−0.0496	0.8599	0.0353	0.069
H(3)	−0.1810	0.8613	−0.0081	0.076
H(4)	−0.2530	0.8421	0.0775	0.080
H(5)	−0.1947	0.8200	0.2055	0.078
H(6)	−0.0625	0.8180	0.2504	0.066
H(8)	−0.0106	0.5842	0.1044	0.070
H(9)	0.0361	0.3766	0.0746	0.082
H(10)	0.1655	0.3392	0.1035	0.083
H(11)	0.2486	0.5117	0.1598	0.081
H(12)	0.2033	0.7199	0.1885	0.069
H(14)	0.0539	0.6464	0.2975	0.072
H(15)	0.0928	0.6459	0.4289	0.088
H(16)	0.1562	0.8346	0.4943	0.093
H(17)	0.1780	1.0256	0.4282	0.088
H(18)	0.1372	1.0301	0.2969	0.072
H(20)	0.5596	0.4140	0.4689	0.076
H(21)	0.6914	0.4060	0.5040	0.082
H(22)	0.7559	0.4078	0.4119	0.078
H(23)	0.6905	0.4267	0.2857	0.078
H(24)	0.5582	0.4366	0.2492	0.066
H(26)	0.5141	0.6846	0.3980	0.071
H(27)	0.4675	0.8959	0.4250	0.086
H(28)	0.3380	0.9321	0.3962	0.089
H(29)	0.2546	0.7569	0.3447	0.086
H(30)	0.3000	0.5463	0.3187	0.075
H(32)	0.4402	0.6119	0.2055	0.071
H(33)	0.3978	0.6022	0.0743	0.086
H(34)	0.3382	0.4051	0.0150	0.090
H(35)	0.3222	0.2183	0.0864	0.086
H(36)	0.3649	0.2250	0.2176	0.072

**Tabelle A.1.71.** Thermische Auslenkungsparameter  $U_{ij}$  von  $Ph_3PS$ ,  $T = 20\text{ °C}$ .

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{12}$	$U_{13}$	$U_{23}$
P(1)	0.0383(2)	0.0471(3)	0.0564(3)	0.0016(2)	0.0133(2)	0.0053(2)
P(2)	0.0428(3)	0.0495(3)	0.0574(3)	−0.0004(2)	0.0173(2)	0.0052(2)
S(1)	0.0634(3)	0.0664(4)	0.0984(5)	−0.0030(3)	0.0294(3)	0.0270(3)
S(2)	0.0679(4)	0.0720(4)	0.1001(5)	−0.0058(3)	0.0335(3)	0.0275(3)
C(1)	0.0409(9)	0.043(1)	0.058(1)	0.0010(9)	0.0129(8)	0.0052(7)
C(2)	0.049(1)	0.065(1)	0.059(1)	0.004(1)	0.0149(9)	0.0083(9)
C(3)	0.052(1)	0.067(1)	0.064(1)	0.000(1)	0.002(1)	0.009(1)
C(4)	0.042(1)	0.063(1)	0.090(2)	−0.007(1)	0.010(1)	0.0063(9)
C(5)	0.048(1)	0.071(1)	0.082(2)	−0.005(1)	0.028(1)	0.001(1)
C(6)	0.049(1)	0.060(1)	0.058(1)	−0.001(1)	0.0169(9)	0.0026(9)
C(7)	0.0405(9)	0.054(1)	0.043(1)	0.0015(8)	0.0115(8)	0.0032(8)
C(8)	0.045(1)	0.063(1)	0.068(1)	−0.003(1)	0.0179(9)	−0.0012(9)
C(9)	0.070(1)	0.060(1)	0.076(2)	−0.012(1)	0.022(1)	−0.004(1)
C(10)	0.076(2)	0.065(1)	0.068(1)	−0.006(1)	0.023(1)	0.021(1)
C(11)	0.050(1)	0.084(2)	0.068(1)	−0.007(1)	0.014(1)	0.018(1)
C(12)	0.042(1)	0.069(1)	0.060(1)	−0.007(1)	0.0096(9)	0.0030(9)
C(13)	0.0409(9)	0.043(1)	0.058(1)	−0.0039(9)	0.0103(8)	0.0055(7)
C(14)	0.068(1)	0.049(1)	0.059(1)	−0.001(1)	0.011(1)	0.0011(9)
C(15)	0.090(2)	0.067(2)	0.062(1)	0.006(1)	0.018(1)	0.015(1)
C(16)	0.078(2)	0.090(2)	0.056(1)	−0.012(1)	0.004(1)	0.024(1)
C(17)	0.060(1)	0.072(2)	0.079(2)	−0.028(1)	0.004(1)	0.006(1)
C(18)	0.050(1)	0.047(1)	0.080(2)	−0.008(1)	0.014(1)	0.0038(8)
C(19)	0.044(1)	0.045(1)	0.054(1)	0.0035(9)	0.0149(8)	0.0021(7)
C(20)	0.059(1)	0.077(2)	0.054(1)	0.011(1)	0.019(1)	−0.001(1)
C(21)	0.058(1)	0.077(2)	0.062(1)	0.012(1)	0.001(1)	−0.002(1)
C(22)	0.044(1)	0.065(1)	0.083(2)	−0.004(1)	0.012(1)	0.0029(9)
C(23)	0.051(1)	0.078(2)	0.072(2)	−0.012(1)	0.026(1)	0.002(1)
C(24)	0.048(1)	0.065(1)	0.052(1)	−0.007(1)	0.0136(9)	0.0026(9)
C(25)	0.049(1)	0.056(1)	0.045(1)	0.0031(9)	0.0179(8)	0.0019(8)
C(26)	0.055(1)	0.062(1)	0.065(1)	−0.002(1)	0.026(1)	−0.004(1)
C(27)	0.086(2)	0.063(1)	0.073(2)	−0.010(1)	0.034(1)	−0.009(1)
C(28)	0.094(2)	0.069(2)	0.066(1)	0.000(1)	0.036(1)	0.023(1)
C(29)	0.062(1)	0.088(2)	0.066(1)	−0.002(1)	0.020(1)	0.021(1)
C(30)	0.052(1)	0.073(1)	0.062(1)	−0.005(1)	0.016(1)	0.004(1)

**Tabelle A.1.71 - Fortsetzung.** Thermische Auslenkungsparameter  $U_{ij}$  von  $Ph_3PS$ ,  $T = 20\text{ °C}$ .

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{12}$	$U_{13}$	$U_{23}$
C(31)	0.0381(9)	0.047(1)	0.060(1)	−0.0035(9)	0.0116(8)	0.0044(7)
C(32)	0.064(1)	0.052(1)	0.060(1)	−0.002(1)	0.014(1)	0.0017(9)
C(33)	0.083(2)	0.069(2)	0.061(1)	0.005(1)	0.017(1)	0.015(1)
C(34)	0.071(1)	0.085(2)	0.060(1)	−0.013(1)	0.002(1)	0.021(1)
C(35)	0.057(1)	0.064(1)	0.084(2)	−0.026(1)	0.002(1)	0.008(1)
C(36)	0.047(1)	0.048(1)	0.081(2)	−0.007(1)	0.011(1)	0.0042(9)

**Tabelle A.1.72.**Kristallographische Daten und Angaben zur Strukturbestimmung für  $[\text{TaCl}_4][\text{PS}_2\text{Cl}_2]$ .

Summenformel		$\text{Cl}_6\text{TaPS}_2$ ( $\text{Cl}_{1.5}\text{Ta}_{0.25}\text{P}_{0.25}\text{S}_{0.5}$ )
Molare Masse in $\text{g mol}^{-1}$		488.77
Kristallsystem, Raumgruppe		orthorhombisch, $P\,mmn$ (Nr. 59)
Formeleinheiten pro Elementarzelle $Z$		2
Meßtemperatur in K	$T$	293(2)
Gitterparameter in Å bzw. Grad	$a$	7.544(3)
	$b$	8.311(3)
	$c$	8.670(3)
Zellvolumen in Å <sup>3</sup>	$V$	543.6(2)
Berechnete Dichte in $\text{g cm}^{-3}$	$\rho$	2.99
Kristallgröße in mm		$0.30 \times 0.26 \times 0.10$
Meßgerät		Bildplattendiffraktometer (IPDS-I, Stoe) Graphit-Monochromator Mo $K_\alpha$ -Strahlung ( $\lambda = 0.71073$ Å)
Meßbereich in Grad	$2\theta$	4.7 – 55.2 $-9 \leq h \leq 9$ $-10 \leq k \leq 10$ $-11 \leq l \leq 11$
Absorptionskorrektur		numerisch; auf Grundlage äquivalenter Reflexe Optimierung der zuvor optisch ermittelten Kristallgestalt [D, E]
Absorptionskoeffizient in $\text{mm}^{-1}$	$\mu$ (Mo $K_\alpha$ )	12.05
Anzahl gemessener Reflexe (unabhängig)		4109 (722)
Gütwerte der Mittelung	$R_{\text{int}}, R_\sigma$	0.066, 0.038
Strukturlösung		SHELXS 97 [J], direkte Methoden
Strukturverfeinerung		SHELXL 97 [J], Methode der kleinsten Fehlerquadrate; vollständige Matrix; Basis: $F_o^2$ -Werte; anisotrope Temperaturfaktoren
Anzahl verfeinerter Parameter		33
Anzahl der Einschränkungen		0
Restelektronendichte in $\text{e Å}^{-3}$		+ 0.72 / – 0.92
Gütwerte der Verfeinerung $R_1$ ( $F_o > 4 \sigma(F_o)$ )		0.021
	$R_1$	0.022
(alle Daten)	$wR_2$	0.051
	$\text{Goof}$	1.05

**Tabelle A.1.73.**

Ortskoordinaten und äquivalente Koeffizienten  $U_{eq}$  der anisotropen Auslenkungsparameter von  $[\text{TaCl}_4][\text{PS}_2\text{Cl}_2]$ .

Atom	$x$	$y$	$z$	$U_{eq}$ in $\text{\AA}^2$
Ta(1)	0.25	0.75	0.76900(3)	0.0346(1)
Cl(1)	−0.0004(2)	0.75	0.9194(2)	0.0524(3)
Cl(2)	0.25	0.4690(2)	0.7693(2)	0.0559(4)
Cl(3)	0.25	0.5626(2)	0.2591(2)	0.0522(3)
P(1)	0.25	0.75	0.4042(2)	0.0357(3)
S(1)	0.0360(1)	0.75	0.5391(2)	0.0450(3)

**Tabelle A.1.74.** Thermische Auslenkungsparameter  $U_{ij}$  von  $[\text{TaCl}_4][\text{PS}_2\text{Cl}_2]$ ,  $T = 20\text{ °C}$ .

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{12}$	$U_{13}$	$U_{23}$
Ta(1)	0.0335(2)	0.0398(2)	0.0305(2)	0	0	0
Cl(1)	0.0440(6)	0.0686(9)	0.0446(8)	0	0.0115(5)	0
Cl(2)	0.0543(7)	0.0410(7)	0.073(1)	0	0	0.0053(6)
Cl(3)	0.0572(7)	0.0495(7)	0.0499(8)	0	0	−0.0121(6)
P(1)	0.0356(7)	0.0403(8)	0.0313(9)	0	0	0
S(1)	0.0322(5)	0.0672(9)	0.0354(7)	0	−0.0002(4)	0

**Tabelle A.1.75.**

Wichtige Atomabstände in  $[\text{TaCl}_4][\text{PS}_2\text{Cl}_2]$ .

Bindung	Länge in $\text{\AA}$
Ta(1) - Cl(1)	2.295(1)
- Cl(2)	2.336(2)
- S(1)	2.565(1)
P(1) - S(1)	1.993(2)
- Cl(3)	2.002(2)



**Tabelle A.1.76.**Kristallographische Daten und Angaben zur Strukturbestimmung für  $[(\text{TiCl}_2)(1,3\text{-P}_2\text{S}_8)]_2$ .

Summenformel		$\text{Cl}_4\text{Ti}_2\text{P}_4\text{S}_{16}$ ( $\text{Cl}_2\text{TiP}_2\text{S}_8$ )
Molare Masse in $\text{g mol}^{-1}$		874.48
Kristallsystem, Raumgruppe		monoklin, $P 2_1/n$ (Nr. 14)
Formeleinheiten pro Elementarzelle $Z$		2
Meßtemperatur in K	$T$	293(2)
Gitterparameter in Å bzw. Grad	$a$	6.610(2)
	$b$	12.593(2)
	$c$	15.478(3)
	$\beta$	91.86(3)
Zellvolumen in Å <sup>3</sup>	$V$	1287.7(5)
Berechnete Dichte in $\text{g cm}^{-3}$	$\rho$	2.26
Kristallgröße in mm		$0.25 \times 0.15 \times 0.10$
Meßgerät		Vierkreisdiffraktometer (Gemini R, Oxford Diffraction) Graphit-Monochromator CuK $_{\alpha}$ -Strahlung ( $\lambda = 1.54184$ Å)
Meßbereich in Grad	$2\theta$	11.4 – 100.9 $-6 \leq h \leq 5$ $-12 \leq k \leq 11$ $-15 \leq l \leq 15$
Absorptionskorrektur		numerisch anhand der optisch ermittelten Kristallgestalt [H]
Absorptionskoeffizient in $\text{mm}^{-1}$	$\mu$ (MoK $_{\alpha}$ )	23.58
Anzahl gemessener Reflexe (unabhängig)		3072 (1344)
Gütwerte der Mittelung	$R_{\text{int}}, R_{\sigma}$	0.077, 0.063
Strukturlösung		SHELXS 97 [J], direkte Methoden
Strukturverfeinerung		SHELXL 97 [J], Methode der kleinsten Fehlerquadrate; vollständige Matrix; Basis: $F_o^2$ -Werte; anisotrope Temperaturfaktoren
Anzahl verfeinerter Parameter		3118
Anzahl der Einschränkungen		0
Restelektronendichte in $\text{e Å}^{-3}$		+ 0.55 / – 0.43
Gütwerte der Verfeinerung $R_1$ ( $F_o > 4 \sigma(F_o)$ )		0.050
	$R_1$	0.063
(alle Daten)	$wR_2$	0.145
	$\text{Goof}$	1.14

**Tabelle A.1.77.**

Ortskoordinaten und äquivalente Koeffizienten  $U_{\text{eq}}$  der anisotropen Auslenkungsparameter von  $[(\text{TiCl}_2)(1,3\text{-P}_2\text{S}_8)]_2$ .

Atom	$x$	$y$	$z$	$U_{\text{eq}}$ in $\text{\AA}^2$
Ti(1)	0.2227(2)	0.7628(1)	0.03447(8)	0.0467(6)
Cl(1)	0.0909(4)	0.9121(2)	0.0843(2)	0.0688(8)
Cl(2)	0.5282(4)	0.8310(2)	0.0134(1)	0.0680(8)
P(1)	0.1105(4)	0.5911(2)	0.1669(1)	0.0481(7)
P(2)	−0.1020(4)	0.3507(2)	0.1358(1)	0.0470(7)
S(1)	0.1771(3)	0.4317(2)	0.1360(1)	0.0497(7)
S(2)	−0.0876(3)	0.6612(2)	0.0870(1)	0.0493(7)
S(3)	0.3760(4)	0.6658(2)	0.1582(1)	0.0579(7)
S(4)	0.0238(4)	0.5881(2)	0.2958(1)	0.0647(8)
S(5)	−0.2479(4)	0.5125(2)	0.2714(1)	0.0690(8)
S(6)	−0.1943(4)	0.3527(2)	0.2639(1)	0.0627(8)
S(7)	−0.0243(3)	0.2037(2)	0.1008(1)	0.0488(7)
S(8)	−0.3111(3)	0.4039(2)	0.0519(1)	0.0516(7)

**Tabelle A.1.78.** Thermische Auslenkungsparameter  $U_{ij}$  von  $[(\text{TiCl}_2)(1,3\text{-P}_2\text{S}_8)]_2$ ,  $T = 20\text{ }^\circ\text{C}$ .

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{12}$	$U_{13}$	$U_{23}$
Ti(1)	0.050(1)	0.051(1)	0.0392(8)	0.0007(8)	0.0077(7)	0.0054(7)
Cl(1)	0.092(2)	0.046(1)	0.070(2)	0.001(1)	0.018(1)	−0.006(1)
Cl(2)	0.056(2)	0.090(2)	0.059(1)	−0.014(1)	0.005(1)	0.016(1)
P(1)	0.059(2)	0.051(2)	0.035(1)	0.002(1)	0.008(1)	0.004(1)
P(2)	0.055(2)	0.051(2)	0.035(1)	0.006(1)	0.010(1)	0.005(1)
S(1)	0.050(2)	0.051(2)	0.049(1)	0.007(1)	0.008(1)	0.002(1)
S(2)	0.051(2)	0.055(2)	0.043(1)	0.005(1)	0.009(1)	0.008(1)
S(3)	0.060(2)	0.065(2)	0.048(1)	−0.009(1)	−0.007(1)	0.013(1)
S(4)	0.095(2)	0.065(2)	0.035(1)	−0.001(2)	0.013(1)	−0.003(1)
S(5)	0.085(2)	0.059(2)	0.066(2)	0.010(1)	0.032(1)	0.006(1)
S(6)	0.096(2)	0.051(2)	0.043(1)	0.010(1)	0.028(1)	0.010(1)
S(7)	0.062(2)	0.042(1)	0.042(1)	0.010(1)	0.006(1)	0.0057(9)
S(8)	0.053(2)	0.055(2)	0.048(1)	0.014(1)	0.007(1)	0.004(1)

**Tabelle A.1.79.**Wichtige Atomabstände in  $[(\text{TiCl}_2)(1,3\text{-P}_2\text{S}_8)]_2$ .

Bindung	Abstand in Å	Bindung	Abstand in Å
P(1) - S(1)	2.113(3)	Ti(1) - Cl(1)	2.220(3)
- S(2)	1.980(3)	- Cl(2)	2.228(3)
- S(3)	2.000(3)	- S(2)	2.572(3)
- S(4)	2.094(3)	- S(3)	2.462(3)
P(2) - S(1)	2.108(3)	- S(7)	2.470(3)
- S(6)	2.094(3)	- S(8)	2.566(3)
- S(7)	2.001(3)	S(4) - S(5)	2.057(4)
- S(8)	1.983(3)	S(5) - S(6)	2.046(3)

**Tabelle A.1.80.**Kristallographische Daten und Angaben zur Strukturbestimmung für  $\alpha$ -P<sub>4</sub>Se<sub>3</sub>Br<sub>2</sub>.

Summenformel		P <sub>4</sub> Se <sub>3</sub> Br <sub>2</sub>
Molare Masse in g mol <sup>-1</sup>		520.58
Kristallsystem, Raumgruppe		monoklin, <i>C</i> 2/ <i>c</i> (Nr. 15)
Formeleinheiten pro Elementarzelle <i>Z</i>		8
Meßtemperatur in K	<i>T</i>	293(2)
Gitterparameter in Å bzw. Grad	<i>a</i>	12.724(4)
	<i>b</i>	14.732(4)
	<i>c</i>	12.553(4)
	$\beta$	116.60(3)
Zellvolumen in Å <sup>3</sup>	<i>V</i>	2104(1)
Berechnete Dichte in g cm <sup>-3</sup>	$\rho$	3.29
Kristallgröße in mm		0.29 × 0.17 × 0.14
Meßgerät		Bildplattendiffraktometer (IPDS-I, Stoe) Graphit-Monochromator MoK $\alpha$ -Strahlung ( $\lambda = 0.71073$ Å)
Meßbereich in Grad	$2\theta$	4.5 – 55.4 –16 ≤ <i>h</i> ≤ 16 –19 ≤ <i>k</i> ≤ 17 –16 ≤ <i>l</i> ≤ 16
Absorptionskorrektur		numerisch; auf Grundlage äquivalenter Reflexe Optimierung der zuvor optisch ermittelten Kristallgestalt [D, E]
Absorptionskoeffizient in mm <sup>-1</sup>	$\mu$ (MoK $\alpha$ )	18.62
Anzahl gemessener Reflexe (unabhängig)		7694 (2443)
Gütwerte der Mittelung	<i>R</i> <sub>int</sub> , <i>R</i> <sub><math>\sigma</math></sub>	0.053, 0.049
Strukturlösung		SHELXS 97 [J], direkte Methoden
Strukturverfeinerung		SHELXL 97 [J], Methode der kleinsten Fehlerquadrate; vollständige Matrix; Basis: <i>F</i> <sub>o</sub> <sup>2</sup> -Werte; anisotrope Temperaturfaktoren
Anzahl verfeinerter Parameter		83
Anzahl der Einschränkungen		0
Restelektronendichte in e Å <sup>-3</sup>		+ 1.24 / – 0.48
Gütwerte der Verfeinerung <i>R</i> <sub>1</sub> ( <i>F</i> <sub>o</sub> > 4 $\sigma$ ( <i>F</i> <sub>o</sub> ))		0.041
	<i>R</i> <sub>1</sub>	0.069
(alle Daten)	<i>wR</i> <sub>2</sub>	0.090
	<i>Goof</i>	0.92

**Tabelle A.1.81.**

Ortskoordinaten und äquivalente Koeffizienten  $U_{\text{eq}}$  der anisotropen Auslenkungsparameter von  $\alpha\text{-P}_4\text{Se}_3\text{Br}_2$ .

Atom	$x$	$y$	$z$	$U_{\text{eq}}$ in $\text{\AA}^2$
P(1)	−0.0868(2)	0.2333(1)	0.0708(2)	0.0569(5)
P(2)	0.1482(2)	0.1388(1)	0.3326(2)	0.0529(4)
P(3)	0.3744(2)	0.0188(1)	0.0789(2)	0.0540(5)
P(4)	0.4761(2)	0.1139(1)	0.3723(2)	0.0511(4)
Se(1)	0.11135(7)	0.24183(6)	0.18504(8)	0.0666(2)
Se(2)	0	0.03839(7)	0.25	0.0547(3)
Se(3)	0.34648(7)	0.01148(6)	0.24659(7)	0.0619(2)
Se(4)	0.5	0.21442(7)	0.25	0.0537(3)
Br(1)	−0.10048(8)	0.13502(7)	−0.07438(7)	0.0715(3)
Br(2)	0.23122(7)	0.11563(6)	−0.03851(8)	0.0686(2)

**Tabelle A.1.82.** Thermische Auslenkungsparameter  $U_{ij}$  von  $\alpha\text{-P}_4\text{Se}_3\text{Br}_2$ ,  $T = 20\text{ }^\circ\text{C}$ .

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{12}$	$U_{13}$	$U_{23}$
P(1)	0.064(1)	0.054(1)	0.054(1)	0.0039(9)	0.0261(9)	0.0119(9)
P(2)	0.0444(8)	0.060(1)	0.051(1)	0.0023(8)	0.0183(8)	−0.0083(9)
P(3)	0.060(1)	0.047(1)	0.056(1)	−0.0022(8)	0.0272(9)	−0.0126(9)
P(4)	0.0570(9)	0.055(1)	0.050(1)	0.0007(8)	0.0315(8)	−0.0017(9)
Se(1)	0.0667(5)	0.0720(6)	0.0676(5)	−0.0241(4)	0.0359(4)	−0.0055(4)
Se(2)	0.0595(6)	0.0402(5)	0.0567(6)	0	0.0190(5)	0
Se(3)	0.0605(4)	0.0648(5)	0.0697(5)	−0.0149(4)	0.0373(4)	−0.0012(4)
Se(4)	0.0691(6)	0.0373(5)	0.0529(6)	0	0.0256(5)	0
Br(1)	0.0788(5)	0.0830(6)	0.0541(5)	−0.0190(5)	0.0310(4)	−0.0098(4)
Br(2)	0.0608(4)	0.0696(5)	0.0634(5)	0.0017(4)	0.0170(4)	−0.0042(4)

**Tabelle A.1.83.**

Wichtige Atomabstände in  $\alpha\text{-P}_4\text{Se}_3\text{Br}_2$ .

Bindung	Abstand in $\text{\AA}$	Bindung	Abstand in $\text{\AA}$
P(1) - P(2)	2.207(3)	P(3) - P(4)	2.217(3)
- Se(1)	2.279(2)	- Se(3)	2.289(2)
- Br(1)	2.273(2)	- Br(2)	2.263(2)
P(2) - Se(1)	2.275(2)	P(4) - Se(3)	2.271(2)
- Se(2)	2.251(2)	- Se(4)	2.250(2)

**Tabelle A.1.84.**Kristallographische Daten und Angaben zur Strukturbestimmung für P<sub>4</sub>S<sub>9</sub>.

Summenformel		P <sub>4</sub> S <sub>9</sub>
Molare Masse in g mol <sup>-1</sup>		412.48
Kristallsystem, Raumgruppe		monoklin, <i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>n</i> (Nr. 14)
Formeleinheiten pro Elementarzelle <i>Z</i>		8
Meßtemperatur in K	<i>T</i>	293(2)
Gitterparameter in Å bzw. Grad	<i>a</i>	8.626(2)
	<i>b</i>	24.342(5)
	<i>c</i>	13.036(3)
	<i>β</i>	106.19(3)
Zellvolumen in Å <sup>3</sup>	<i>V</i>	2629(1)
Berechnete Dichte in g cm <sup>-3</sup>	<i>ρ</i>	2.08
Kristallgröße in mm		0.20 × 0.18 × 0.18
Meßgerät		Bildplattendiffraktometer (IPDS-I, Stoe) Graphit-Monochromator MoK <sub>α</sub> -Strahlung ( <i>λ</i> = 0.71073 Å)
Meßbereich in Grad	<i>2θ</i>	3.7 – 51.2 –10 ≤ <i>h</i> ≤ 10 –29 ≤ <i>k</i> ≤ 29 –15 ≤ <i>l</i> ≤ 15
Absorptionskorrektur		numerisch; auf Grundlage äquivalenter Reflexe Optimierung der zuvor optisch ermittelten Kristallgestalt [D, E]
Absorptionskoeffizient in mm <sup>-1</sup>	<i>μ</i> (MoK <sub>α</sub> )	1.96
Anzahl gemessener Reflexe (unabhängig)		17934 (4864)
Gütwerte der Mittelung	<i>R</i> <sub>int</sub> , <i>R</i> <sub>σ</sub>	0.024, 0.025
Strukturlösung		SHELXS 97 [J], direkte Methoden
Strukturverfeinerung		SHELXL 97 [J], Methode der kleinsten Fehlerquadrate; vollständige Matrix; Basis: <i>F</i> <sub>o</sub> <sup>2</sup> -Werte; anisotrope Temperaturfaktoren
Anzahl verfeinerter Parameter		235
Anzahl der Einschränkungen		0
Restelektronendichte in e Å <sup>-3</sup>		+ 1.24 / – 0.48
Gütwerte der Verfeinerung <i>R</i> <sub>1</sub> ( <i>F</i> <sub>o</sub> > 4 <i>σ</i> ( <i>F</i> <sub>o</sub> ))		0.030
	<i>R</i> <sub>1</sub>	0.048
(alle Daten)	<i>wR</i> <sub>2</sub>	0.059
	<i>Goof</i>	0.91

**Tabelle A.1.85.**

Ortskoordinaten und äquivalente Koeffizienten  $U_{\text{eq}}$  der anisotropen Auslenkungsparameter von  $\text{P}_4\text{S}_9$ .

Atom	$x$	$y$	$z$	$U_{\text{eq}}$ in $\text{\AA}^2$
P(1)	0.42102(9)	0.53481(3)	0.23819(6)	0.0381(2)
P(2)	0.34360(8)	0.42226(3)	0.38100(6)	0.0345(2)
P(3)	0.19464(9)	0.42427(3)	0.10735(6)	0.0347(2)
P(4)	0.03585(8)	0.50978(3)	0.26171(6)	0.0337(2)
P(5)	0.60058(8)	0.21518(3)	0.25965(6)	0.0364(2)
P(6)	0.83225(8)	0.32418(3)	0.39310(6)	0.0331(2)
P(7)	0.98667(8)	0.23831(3)	0.23708(6)	0.0341(2)
P(8)	0.68401(8)	0.32804(3)	0.11974(6)	0.0345(2)
S(2)	0.4272(1)	0.37582(3)	0.50294(7)	0.0517(2)
S(3)	0.1403(1)	0.38037(4)	−0.01969(7)	0.0541(2)
S(4)	−0.16047(9)	0.54239(3)	0.27603(7)	0.0509(2)
S(12)	0.51390(8)	0.48131(3)	0.36998(6)	0.0399(2)
S(13)	0.36370(9)	0.48446(3)	0.09904(6)	0.0417(2)
S(14)	0.20295(8)	0.57015(3)	0.25263(6)	0.0404(2)
S(23)	0.28723(9)	0.37370(3)	0.24139(5)	0.0386(2)
S(24)	0.13249(8)	0.46031(3)	0.39661(6)	0.0386(2)
S(34)	−0.01834(8)	0.46169(3)	0.12215(6)	0.0376(2)
S(6)	0.8891(1)	0.36821(3)	0.52048(6)	0.0479(2)
S(7)	1.18200(9)	0.20511(3)	0.22272(8)	0.0529(2)
S(8)	0.6027(1)	0.37454(4)	−0.00204(7)	0.0544(2)
S(56)	0.66078(9)	0.26457(3)	0.39998(6)	0.0396(2)
S(57)	0.81574(8)	0.17860(3)	0.24306(6)	0.0397(2)
S(58)	0.51110(8)	0.26982(3)	0.12917(6)	0.0389(2)
S(67)	1.04320(8)	0.28566(3)	0.37725(6)	0.0368(2)
S(68)	0.74223(8)	0.37581(3)	0.26031(5)	0.0375(2)
S(78)	0.89341(8)	0.28902(3)	0.10358(6)	0.0391(2)

**Tabelle A.1.86.** Thermische Auslenkungsparameter  $U_{ij}$  von  $P_4S_9$ ,  $T = 20\text{ °C}$ .

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{12}$	$U_{13}$	$U_{23}$
P(1)	0.0350(3)	0.0347(3)	0.0472(4)	−0.0074(3)	0.0157(3)	−0.0002(3)
P(2)	0.0350(3)	0.0332(3)	0.0333(4)	−0.0013(3)	0.0062(3)	0.0019(3)
P(3)	0.0402(4)	0.0329(3)	0.0315(4)	−0.0027(3)	0.0109(3)	−0.0028(3)
P(4)	0.0304(3)	0.0333(3)	0.0387(4)	−0.0002(3)	0.0119(3)	−0.0007(3)
P(5)	0.0342(3)	0.0333(3)	0.0432(4)	−0.0070(3)	0.0134(3)	−0.0022(3)
P(6)	0.0367(3)	0.0314(3)	0.0322(4)	−0.0036(3)	0.0113(3)	−0.0050(3)
P(7)	0.0311(3)	0.0329(3)	0.0397(4)	0.0011(3)	0.0126(3)	−0.0032(3)
P(8)	0.0366(3)	0.0312(3)	0.0332(4)	−0.0013(3)	0.0058(3)	0.0008(3)
S(2)	0.0589(5)	0.0465(4)	0.0419(4)	0.0019(3)	0.0011(4)	0.0111(3)
S(3)	0.0728(5)	0.0511(4)	0.0383(4)	−0.0055(4)	0.0151(4)	−0.0138(3)
S(4)	0.0376(4)	0.0521(4)	0.0680(5)	0.0072(3)	0.0230(4)	−0.0006(4)
S(12)	0.0333(3)	0.0416(4)	0.0423(4)	−0.0061(3)	0.0067(3)	−0.0025(3)
S(13)	0.0463(4)	0.0428(4)	0.0417(4)	−0.0068(3)	0.0218(3)	−0.0007(3)
S(14)	0.0402(3)	0.0288(3)	0.0548(4)	−0.0029(3)	0.0173(3)	−0.0021(3)
S(23)	0.0460(4)	0.0287(3)	0.0394(4)	−0.0005(3)	0.0090(3)	−0.0008(2)
S(24)	0.0377(3)	0.0455(4)	0.0347(4)	−0.0013(3)	0.0137(3)	0.0022(3)
S(34)	0.0336(3)	0.0413(3)	0.0356(4)	−0.0026(3)	0.0059(3)	−0.0007(3)
S(6)	0.0642(5)	0.0428(4)	0.0372(4)	−0.0057(3)	0.0151(4)	−0.0125(3)
S(7)	0.0384(4)	0.0506(4)	0.0749(5)	0.0078(3)	0.0246(4)	−0.0063(4)
S(8)	0.0626(5)	0.0475(4)	0.0448(5)	0.0016(4)	0.0013(4)	0.0133(3)
S(56)	0.0424(3)	0.0417(4)	0.0393(4)	−0.0083(3)	0.0189(3)	−0.0038(3)
S(57)	0.0393(3)	0.0290(3)	0.0529(4)	−0.0022(3)	0.0165(3)	−0.0029(3)
S(58)	0.0327(3)	0.0398(4)	0.0409(4)	−0.0057(3)	0.0050(3)	−0.0027(3)
S(67)	0.0322(3)	0.0413(3)	0.0356(4)	−0.0018(3)	0.0074(3)	−0.0027(3)
S(68)	0.0438(4)	0.0278(3)	0.0391(4)	−0.0006(2)	0.0085(3)	−0.0026(2)
S(78)	0.0408(3)	0.0436(4)	0.0362(4)	−0.0010(3)	0.0161(3)	−0.0002(3)



**Tabelle A.1.87.**Wichtige Atomabstände in P<sub>4</sub>S<sub>9</sub>.

Bindung	Abstand in Å	Bindung	Abstand in Å
P(1) - S(12)	2.127(1)	P(5) - S(56)	2.129(1)
- S(13)	2.130(1)	- S(57)	2.123(1)
- S(14)	2.124(1)	- S(58)	2.127(1)
P(2) - S(2)	1.920(1)	P(6) - S(6)	1.922(1)
- S(12)	2.089(1)	- S(56)	2.092(1)
- S(23)	2.110(1)	- S(67)	2.108(1)
- S(24)	2.103(1)	- S(68)	2.105(1)
P(3) - S(3)	1.916(1)	P(7) - S(7)	1.924(1)
- S(13)	2.091(1)	- S(57)	2.087(1)
- S(23)	2.104(1)	- S(67)	2.100(1)
- S(34)	2.107(1)	- S(78)	2.102(1)
P(4) - S(4)	1.926(1)	P(8) - S(8)	1.916(1)
- S(14)	2.085(1)	- S(58)	2.086(1)
- S(24)	2.103(1)	- S(68)	2.109(1)
- S(34)	2.103(1)	- S(78)	2.103(1)

## A.2

Tabellen:

Berechnete und experimentell ermittelte Bindungslängen in den  
Phosphorsulfidkägigen in ungebundener Form und in den Addukten

Energieunterschiede der Koordinationsvarianten

**Tabelle A.2.1.** Vergleich<sup>a</sup> der  $\alpha$ -P<sub>4</sub>S<sub>4</sub>-Bindungslängenänderung in  $\alpha$ -P<sub>4</sub>S<sub>4</sub> [68] und in (TaCl<sub>5</sub>)( $\alpha$ -P<sub>4</sub>S<sub>4</sub>) bei 20 °C (kristallographische Daten) mit den Ergebnissen der *ab initio* Rechnungen.

Bindung <sup>b</sup>			Abstand in Å				prozentuale Änderung	
			$\alpha$ -P <sub>4</sub> S <sub>4</sub>		(TaCl <sub>5</sub> )( $\alpha$ -P <sub>4</sub> S <sub>4</sub> )		experimentell	berechnet
			experimentell	berechnet	experimentell	berechnet		
P(1) - P(2) <sup>i</sup>	P(1) - P(3)		2.3530(8)	2.403	2.340(6)	2.375	<b>-0.55 %</b>	<b>-1.17 %</b>
- S(3)	- S(12)		2.1117(7)	2.146	2.104(5)	2.123	-0.36 %	-1.07 %
- S(1)	- S(14)		2.1095(7)	2.146	2.086(6)	2.123	<b>-1.11 %</b>	<b>-1.07 %</b>
P(2) - P(1) <sup>i</sup>	P(2) - P(4)		2.3530(8)	2.403	2.379(6)	2.415	1.10 %	0.50 %
- S(3)	- S(12)		2.1068(8)	2.146	2.148(6)	2.155	<b>1.96 %</b>	<b>0.42 %</b>
- S(2)	- S(23)		2.1145(7)	2.146	2.117(9)	2.149	0.12 %	0.14 %
P(2) <sup>i</sup> - S(2)	P(3) - S(23)		2.1145(7)	2.146	2.134(7)	2.148	0.92 %	0.09 %
- S(3) <sup>i</sup>	- S(34)		2.1068(8)	2.146	2.089(7)	2.148	-0.84 %	0.09 %
P(1) <sup>i</sup> - S(1)	P(4) - S(14)		2.1095(7)	2.146	2.131(5)	2.155	<b>1.02 %</b>	<b>0.42 %</b>
- S(3) <sup>i</sup>	- S(34)		2.1117(7)	2.146	2.141(7)	2.149	1.39 %	0.14 %
	Ta(1) - Cl(10)				2.284(4)	2.282		
	- Cl(11)				2.346(4)	2.355		
	- Cl(12)				2.298(5)	2.334		
	- Cl(13)				2.314(3)	2.334		
	- Cl(14)				2.350(5)	2.355		
	- P(1)				2.737(4)	2.754		

- <sup>a</sup> Aufgrund der durch das ungebundene  $\alpha$ -P<sub>4</sub>S<sub>4</sub>-Molekül im Kristall verlaufenden zweizähligen Achse sind mehrere Atome im Käfig kristallographisch äquivalent und es existieren prinzipiell zwei Varianten für die Koordination der TaCl<sub>5</sub>-Einheit. Da die *D*<sub>2d</sub>-Symmetrie des  $\alpha$ -P<sub>4</sub>S<sub>4</sub>-Moleküls im Kristall aber nahezu erhalten bleibt, wurde willkürlich eine der zwei Varianten für diesen Vergleich ausgewählt.
- <sup>b</sup> Bezeichnung der Atome in  $\alpha$ -P<sub>4</sub>S<sub>4</sub> (linke Seite) nach [68].

**Tabelle A.2.2.** Vergleich der  $\alpha$ -P<sub>4</sub>S<sub>5</sub>-Bindungslängenänderung in  $\alpha$ -P<sub>4</sub>S<sub>5</sub> und in (TaCl<sub>5</sub>)( $\alpha$ -P<sub>4</sub>S<sub>5</sub>) bei 20 °C und –150 °C (kristallographische Daten) mit den Ergebnissen der *ab initio* Rechnungen.

Bindung	Abstand in Å						prozentuale Änderung		
	$\alpha$ -P <sub>4</sub> S <sub>5</sub>			(TaCl <sub>5</sub> )( $\alpha$ -P <sub>4</sub> S <sub>5</sub> )			20 °C	–150 °C	berechnet
	20 °C	–150 °C	berechnet	20 °C	–150 °C	berechnet			
P(1) - P(3)	2.269(1)	2.273(1)	2.316	2.289(3)	2.290(2)	2.330	<b>0.88 %</b>	<b>0.75 %</b>	<b>0.60 %</b>
- S(12)	2.179(1)	2.184(1)	2.185	2.181(3)	2.179(2)	2.196	0.44 %	–0.23 %	0.50 %
- S(14)	2.130(1)	2.137(1)	2.156	2.134(2)	2.139(2)	2.153	0.19 %	0.09 %	–0.14 %
P(2) - P(3)	2.240(1)	2.241(1)	2.293	2.241(2)	2.239(2)	2.300	0.04 %	–0.09 %	0.31 %
- S(1)	1.950(1)	1.954(1)	1.943	2.003(2)	2.003(2)	2.003	<b>2.72 %</b>	<b>2.51 %</b>	<b>3.09 %</b>
- S(12)	2.098(1)	2.103(1)	2.158	2.086(2)	2.088(2)	2.126	<b>–0.57 %</b>	<b>–0.71 %</b>	<b>–1.48 %</b>
- S(24)	2.100(1)	2.104(1)	2.158	2.089(2)	2.097(2)	2.127	–0.52 %	–0.33 %	–1.44 %
P(3) - S(34)	2.080(1)	2.086(1)	2.097	2.076(2)	2.081(2)	2.094	–0.19 %	–0.24 %	–0.14 %
P(4) - S(14)	2.122(1)	2.129(1)	2.149	2.134(2)	2.136(2)	2.151	0.57 %	0.33 %	–0.09 %
- S(24)	2.134(1)	2.136(1)	2.147	2.147(3)	2.148(2)	2.162	<b>0.61 %</b>	<b>0.56 %</b>	<b>0.70 %</b>
- S(34)	2.145(1)	2.150(1)	2.189	2.145(3)	2.149(2)	2.180	0 %	–0.05 %	–0.41 %
Ta(1) - Cl(10)				2.276(2)	2.282(2)	2.285			
- Cl(11)				2.310(2)	2.321(1)	2.341			
- Cl(12)				2.313(2)	2.319(1)	2.372			
- Cl(13)				2.373(2)	2.378(1)	2.339			
- Cl(14)				2.338(2)	2.349(1)	2.330			
- S(1)				2.665(2)	2.667(2)	2.735			

**Tabelle A.2.3.** Vergleich<sup>a</sup> der  $\beta$ -P<sub>4</sub>S<sub>5</sub>-Bindungslängenänderung in  $\beta$ -P<sub>4</sub>S<sub>5</sub> und in (TaCl<sub>5</sub>)( $\beta$ -P<sub>4</sub>S<sub>5</sub>) bei 20 °C und –150 °C (kristallographische Daten) mit den Ergebnissen der *ab initio* Rechnungen.

Bindung <sup>b</sup>	Abstand in Å						prozentuale Änderung		
	$\beta$ -P <sub>4</sub> S <sub>5</sub>			(TaCl <sub>5</sub> )( $\beta$ -P <sub>4</sub> S <sub>5</sub> )			20 °C	–150 °C	berechnet
	20 °C	–150 °C	berechnet	20 °C	–150 °C	berechnet			
P(3) - P(3) <sup>i</sup>	2.302(3)	2.303(3)	2.343	2.304(1)	2.302(2)	2.328	0.09 %	–0.04 %	–0.64 %
- S(2)	2.128(3)	2.127(2)	2.150	2.092(1)	2.096(1)	2.123	<b>–1.69 %</b>	<b>–1.46 %</b>	<b>–1.26 %</b>
- S(3)	2.117(3)	2.123(2)	2.150	2.090(2)	2.093(2)	2.123	<b>–1.28 %</b>	<b>–1.41 %</b>	<b>–1.26 %</b>
P(2) - S(2)	2.122(2)	2.129(2)	2.152	2.144(2)	2.146(2)	2.166	<b>1.04 %</b>	<b>0.80 %</b>	<b>0.65 %</b>
- S(2) <sup>i</sup>	2.122(2)	2.129(2)	2.152	2.126(2)	2.130(2)	2.154	0.19 %	0.05 %	0.09 %
- S(1)	2.134(4)	2.144(3)	2.164	2.120(2)	2.126(2)	2.161	–0.66 %	–0.84 %	–0.14 %
P(3) <sup>i</sup> - S(2) <sup>i</sup>	2.128(3)	2.127(2)	2.150	2.118(2)	2.118(2)	2.152	–0.47 %	–0.42 %	0.09 %
- S(3) <sup>i</sup>	2.117(3)	2.123(2)	2.150	2.113(2)	2.115(2)	2.152	–0.19 %	–0.38 %	0.09 %
P(1) - S(3)	2.117(3)	2.119(2)	2.152	2.131(2)	2.131(2)	2.166	<b>0.66 %</b>	<b>0.57 %</b>	<b>0.65 %</b>
- S(1)	2.132(4)	2.129(3)	2.164	2.116(2)	2.121(2)	2.161	–0.75 %	–0.38 %	–0.14 %
- S(3) <sup>i</sup>	2.117(3)	2.119(2)	2.152	2.115(2)	2.120(2)	2.154	–0.09 %	0.05 %	0.09 %
Ta(1) - Cl(10)				2.252(1)	2.259(1)	2.282			
- Cl(11)				2.338(1)	2.340(1)	2.354			
- Cl(12)				2.317(1)	2.319(1)	2.334			
- Cl(13)				2.337(1)	2.343(1)	2.334			
- Cl(14)				2.339(1)	2.341(1)	2.354			
- P(1)				2.762(1)	2.751(1)	2.765			

<sup>a</sup> Aufgrund der durch das ungebundene  $\beta$ -P<sub>4</sub>S<sub>5</sub>-Molekül im Kristall verlaufenden Spiegelebene sind mehrere Atome im Käfig kristallographisch äquivalent und es existieren zwei theoretische Varianten für die Koordination der TaCl<sub>5</sub>-Einheit. Da die C<sub>2v</sub>-Symmetrie des  $\beta$ -P<sub>4</sub>S<sub>5</sub>-Moleküls im Kristall aber nahezu erhalten bleibt, wurde willkürlich eine der zwei Varianten für diesen Vergleich ausgewählt.

<sup>b</sup> Bezeichnung der Atome in  $\beta$ -P<sub>4</sub>S<sub>5</sub> nach [122]

**Tabelle A.2.4.** Vergleich der  $\beta$ -P<sub>4</sub>S<sub>6</sub>-Bindungslängenänderung in  $\beta$ -P<sub>4</sub>S<sub>6</sub> [10] und in (TaCl<sub>5</sub>)( $\beta$ -P<sub>4</sub>S<sub>6</sub>) bei 20 °C (kristallographische Daten) mit den Ergebnissen der *ab initio* Rechnungen.

Bindung	Abstand in Å				prozentuale Änderung	
	$\beta$ -P <sub>4</sub> S <sub>6</sub>		(TaCl <sub>5</sub> )( $\beta$ -P <sub>4</sub> S <sub>6</sub> )		experimentell	berechnet
	experimentell	berechnet	experimentell	berechnet		
P(1) - S(1)	1.914(4)	1.942	1.990(2)	1.992	<b>3.97 %</b>	<b>2.57 %</b>
- S(12)	2.089(4)	2.143	2.074(2)	2.124	<b>-0.72 %</b>	<b>-0.89 %</b>
- S(13)	2.095(4)	2.143	2.104(3)	2.123	0.43 %	-0.93 %
- S(14)	2.086(4)	2.134	2.080(2)	2.117	-0.29 %	-0.80 %
P(2) - P(3)	2.309(4)	2.362	2.305(3)	2.356	-0.17 %	-0.25 %
- S(12)	2.110(4)	2.147	2.143(2)	2.159	<b>1.56 %</b>	<b>0.56 %</b>
- S(24)	2.123(4)	2.150	2.118(3)	2.146	-0.24 %	-0.19 %
P(3) - S(13)	2.115(4)	2.147	2.138(3)	2.156	<b>1.09 %</b>	<b>0.42 %</b>
- S(34)	2.104(4)	2.150	2.146(3)	2.149	2.00 %	-0.05 %
P(4) - S(14)	2.145(5)	2.187	2.159(3)	2.192	<b>0.65 %</b>	<b>0.23 %</b>
- S(24)	2.092(5)	2.142	2.098(3)	2.144	0.29 %	0.09 %
- S(34)	2.145(5)	2.142	2.121(3)	2.141	-1.12 %	-0.05 %
Ta(1) - Cl(10)			2.284(2)	2.280		
- Cl(11)			2.353(2)	2.348		
- Cl(12)			2.332(2)	2.338		
- Cl(13)			2.320(2)	2.336		
- Cl(14)			2.313(2)	2.348		
- S(1)			2.702(2)	2.798		

**Tabelle A.2.5.**

Auf LMP2-Niveau berechnete Wechselwirkungs-, Relaxations- und Dissoziationsenergien der beobachteten Addukte und der in Kap. 3 diskutierten Koordinationsalternativen in kJ/mol.

Adduct	Koord. über:	$E_{\text{int}}$	$E_{\text{rel}} (\text{TaCl}_5)$	$E_{\text{rel}} (\text{cage})$	$E_{\text{diss}}$	$\Delta E_{\text{ges}}^{\text{a}}$
$(\text{TaCl}_5)(\alpha\text{-P}_4\text{S}_4)$	P	-107.752	-13.219	-8.619	85.914	
	S	-97.421	-17.415	-5.584	74.421	+11.493
$(\text{TaCl}_5)(\alpha\text{-P}_4\text{S}_5)$	S(1)	-123.589	-34.966	-12.432	76.191	
	S(1) <sup>b</sup>	-127.951	-28.880	-9.441	89.630	-13.439
	S(14)	-110.258	-18.552	-6.154	85.552	-9.361
	P(4)	-95.903	-11.143	-6.136	78.624	-2.433
	S(34)	-94.692	-15.307	-4.823	74.563	+1.628
	S(1) <sup>b</sup>	-116.378	-33.869	-8.950	73.559	+2.632
	P(1)	-98.138	-19.329	-6.650	72.159	+4.032
	P(3)	-92.486	-12.518	-6.687	72.159	+4.032
$(\text{TaCl}_5)(\beta\text{-P}_4\text{S}_5)$	P(1)	-114.329	-13.067	-8.165	93.096	
	P(2)	-105.287	-12.155	-6.603	86.529	+6.567
	S(12)	-112.881	-18.100	-6.404	88.377	+4.719
	S(24)	-106.424	-17.877	-8.504	80.043	+13.053
$(\text{TaCl}_5)(\beta\text{-P}_4\text{S}_6)$	S(1)	-106.156	-23.401	-6.910	75.845	
	S(1) <sup>b</sup>	-105.206	-23.551	-6.979	74.677	+1.168
	P(2)	-113.429	-11.426	-8.358	93.644	-17.799
	S(24)	-108.202	-17.486	-6.272	84.444	-8.599
	P(4)	-100.367	-12.109	-5.666	82.592	-6.747
	S(12)	-101.250	-17.614	-5.521	78.114	-2.269

<sup>a</sup>  $\Delta E_{\text{ges}} = E_{\text{diss}} (\text{beobachtete Variante}) - E_{\text{diss}} (\text{Koordinationsalternative})$

<sup>b</sup> durch Drehung um die P-S<sub>terminal</sub>-Bindung erhaltene Konformere, siehe Abbildung 3.33

## A.3

**Tabelle A.3.1.** Beobachtete Ramanintensitäten von  $(\text{TaCl}_5)(\alpha\text{-P}_4\text{S}_4)$  und  $\alpha\text{-P}_4\text{S}_4$  [70].

Wellenzahl in $\text{cm}^{-1}$	
$(\text{TaCl}_5)(\alpha\text{-P}_4\text{S}_4)$	$\alpha\text{-P}_4\text{S}_4$ [70]
130 vw	
151 w	
168 w	
185 w, sh	
193 m	
210 w	211 m
	220 sh
225 w, sh	224 m
228 m	
235 w	
267 mw	266 ms
286 m	285 s
299 w	
313 w, sh	
316 mw	316 m
	335 sh
340 m	340 m
352 w	
360 w	359 m
369 s, sh	
375 vs	
386 s, sh	
(390 s, sh)	
402 vs	
410 s, sh	
420 m, sh	426 sh
	429 ms
443 vs	440 s
454 vvw	456 sh
460 vw	462 vs
472 w	
	483 vw
486 m	486 mw
502 vw	



**Tabelle A.3.2.**

Beobachtete Ramanintensitäten von  $(\text{TaCl}_5)_2(\beta\text{-P}_4\text{S}_4)$ ,  $(\text{CuI})_3(\beta\text{-P}_4\text{S}_4)$  [156],  $\beta\text{-P}_4\text{S}_4$  [70] sowie von  $(\text{TaCl}_5)_2(\beta\text{-P}_4\text{Se}_4)$  und  $(\text{CuI})_3(\beta\text{-P}_4\text{Se}_4)$  [156].

Wellenzahl in $\text{cm}^{-1}$				
$(\text{TaCl}_5)_2(\beta\text{-P}_4\text{S}_4)$	$(\text{CuI})_3(\beta\text{-P}_4\text{S}_4)$ [156]	$\beta\text{-P}_4\text{S}_4$ [70]	$(\text{TaCl}_5)_2(\beta\text{-P}_4\text{Se}_4)$	$(\text{CuI})_3(\beta\text{-P}_4\text{Se}_4)$ [156]
116 vw	119 vw		104 m	
126 m			117 w, sh	
136 m	132 vvw		126 ms, sh	121 w, sh
143 m	139 vw, sh		134-135 s, b	139 s
152 s	148 w		142 vs	
	169 w		152 s	
	174 m	185 m	158 s	
195 s		192 m		167 m
	216 vvw	217 m		182 vw
225 w, sh	227 m, sh	227 s	194 s	201 m, sh
229 m			207 ms	211 vs
236 m	232 s	243 ms		240 vw
268 m	266 m		265 vvw	
286 w, b	290 vvw	288 mw	279 vs	276 vvs
313 m, sh			301 vw	303 vw, b
317 m	320 vvw	318 mw	312 ms	
339 sh / 344 w, b	337 m	347 ms	321 w, sh	
354 m	350 vvw		327 m	
362 vw	365 vvs	373 m	334 m, sh, 337 m, b	335 w
370 m, sh		382 sh	348 w	351 ms
375 s			355-360 m, sh (b)	369 vvw
387 m			363 ms	
392 m		391 ms	373 vs	
403 vvs			385 m	377 w
	406 w		388 w, sh	
412 w		411 vs	396 s, sh	392 m, sh
	422 vs		400 s	400 ms
438 w, sh		431 ms	404 s, sh	
444 mw	441 ms, sh	443 ms	406/407 m, sh	413 s
455 w	456 vs	467 ms	426 w	428 w, sh
473 m			443 w	437 m
495 vw	498 ms	489 w	458 w	
504 vw	503 m, sh	497 w	482 w	

**Tabelle A.3.3.** Beobachtete Ramanintensitäten von  $(\text{TaCl}_5)(\alpha\text{-P}_4\text{S}_5)$  und  $\alpha\text{-P}_4\text{S}_5$ .

$(\text{TaCl}_5)(\alpha\text{-P}_4\text{S}_5)$	Wellenzahl in $\text{cm}^{-1}$	
	$\alpha\text{-P}_4\text{S}_5$ (eigene Daten)	$\alpha\text{-P}_4\text{S}_5$ [164]
	110 w, sh	114 m
	118 m	122 m
132 m	131 w	135 m
139 s		
156 ms		
160 m, sh		
171 m		
180 vw	177 m	180 ms
187 w	184 ms	187 s
214 m	207 mw	211 m
229 ms	224 m	227 m
234 w	236 mw	239 m
	242 m	244 m
259-264 m, b		
297 w, sh	297 m	302 ms
302 ms		
327 m	332 w	332 m
344 vw		
	375 s, sh	379 sh
379 vvs ( $\text{TaCl}_5$ )		
	382 vvs	386 vs
391 vs ( $\text{TaCl}_5$ )		
399 w, sh	397 vs	400 ms
412 s	407 vs	410 s
	417 m, sh	420 sh
	427 m	430 m
443 vw, b		
450 vw, b	449 m	452 w
	485 mw	490 sh
501 vw	494 m	498 m
	520 m	524 w
545 vw, b		
603 w	662 m	666 w

**Tabelle A.3.4.** Beobachtete Ramanintensitäten von  $(\text{TaCl}_5)(\beta\text{-P}_4\text{S}_5)$  und  $\beta\text{-P}_4\text{S}_5$ .

$(\text{TaCl}_5)(\beta\text{-P}_4\text{S}_5)$	Wellenzahl in $\text{cm}^{-1}$	
	$\beta\text{-P}_4\text{S}_5$	$\beta\text{-P}_4\text{S}_5$ [62, 166]
130 s		
141 m, sh		
147 vs		
152 m, sh		
162 s		
181 s	184 ms	184 ms
192 s	194 s	188 m
	212 mw	194 vs
197 m, sh		
203 vvs		
225 m, sh	227 m	220 sh
230 s	235 w	227 m
241 s	246 s	254 s
	266 w	
277 m	287 ms	285 m
285 w	298 w	
297 w, b		
302 w, b	303 vw	
312 mw, b	315 vw	313 w
330 w, b	337 vw	337 sh
	342 m, sh	345 m
349 s	349 vs	350 vs
358 vs		
368 s		
378 m	380 m	380 m
389 vvs	391 vs	391 vs
405 s, sh	400 m, b	401 w
411 vs	413 w	412 w
	420 w	421 w
434 m	437 s	434 s
457 w	445 m, sh	
461 w, sh	456 m, sh	454 sh
	463 m	461 m
470 m, 475 m, sh	468 m, sh	477 sh
511 w		

**Tabelle A.3.5.**Beobachtete Ramanintensitäten von  $(\text{TaCl}_5)(\beta\text{-P}_4\text{S}_6)$  und  $\beta\text{-P}_4\text{S}_6$  [62, 166].

Wellenzahl in $\text{cm}^{-1}$	
$(\text{TaCl}_5)(\beta\text{-P}_4\text{S}_6)$	$\beta\text{-P}_4\text{S}_6$ [62, 166]
124 m	
132 vw, sh	130?
136 vw, sh	
143 vvw	
149 vvw	
155 m	
160 m, sh	
188 vvs	196
198 w	
210 vw	
215 vvw	
226 w	
240 ms	
252-254 m, b	
269 m	268
	285
297 vw	
310-313 w, b	
332 m	
344 m, sh	
354 vs	350
366 m	370?
375 w, sh	
383 s, sh	378
387 vs	390?
407 w	
420 w, sh	
426 ms	
437 ms	
444 vw	
458 m	
465 m	505
535 m	529
545 w	
605 mw	685

**Tabelle A.3.6.**Beobachtete Ramanintensitäten von  $(\text{Nb}_2\text{Cl}_{10})(\text{P}_4\text{S}_{10})_2$  und  $(\text{Ta}_2\text{Cl}_{10})(\text{P}_4\text{S}_{10})_2$  (triklin).

Wellenzahl in $\text{cm}^{-1}$		Zuordnung nach [99, 142, 159, 206, 207]
$(\text{Nb}_2\text{Cl}_{10})(\text{P}_4\text{S}_{10})_2$	$(\text{Ta}_2\text{Cl}_{10})(\text{P}_4\text{S}_{10})_2$	
103 / 105 w	106 w	$\text{Nb}_2\text{Cl}_{10}$ / $\text{Ta}_2\text{Cl}_{10}$
116 m	113 vw (sh)	$\text{P}_4\text{S}_{10}$
122 / 123 m (sh)	120 m (sh)	$\text{Nb}_2\text{Cl}_{10}$ / $\text{Ta}_2\text{Cl}_{10}$ ; $\text{P}_4\text{S}_{10}$
127 s	127 vs	$\text{Nb}_2\text{Cl}_{10}$ / $\text{Ta}_2\text{Cl}_{10}$
130 s	129 s (sh)	$\text{P}_4\text{S}_{10}$
135 m (sh)	136 m (sh)	$\text{Nb}_2\text{Cl}_{10}$ / $\text{Ta}_2\text{Cl}_{10}$
162 m	162 m (sh)	$\text{P}_4\text{S}_{10}$
167 m	166, 169 s, m (sh)	$\text{Nb}_2\text{Cl}_{10}$ / $\text{Ta}_2\text{Cl}_{10}$
180 vw	180 vw	$\text{P}_4\text{S}_{10}$
190 vs	188 vs	$\text{P}_4\text{S}_{10}$
197 vw	197 vw	$\text{Nb}_2\text{Cl}_{10}$ / $\text{Ta}_2\text{Cl}_{10}$
267 s	267 vs	$\text{P}_4\text{S}_{10}$
304 w	304 m	$\text{P}_4\text{S}_{10}$
355 m (sh)	350 vw	$\text{P}_4\text{S}_{10}$
358 m	360 w	$\text{Nb}_2\text{Cl}_{10}$ / $\text{Ta}_2\text{Cl}_{10}$
	379 vw	
389 vw	389 vw	$\text{Nb}_2\text{Cl}_{10}$ / $\text{Ta}_2\text{Cl}_{10}$
397 s	397 s	$\text{Nb}_2\text{Cl}_{10}$ / $\text{Ta}_2\text{Cl}_{10}$ ; $\text{P}_4\text{S}_{10}$
406 m		$\text{P}_4\text{S}_{10}$
417 / 418 vs	414 s	$\text{Nb}_2\text{Cl}_{10}$ / $\text{Ta}_2\text{Cl}_{10}$
530 vw	532 vw	$\text{P}_4\text{S}_{10}$
550 w	552 w	$\text{P}_4\text{S}_{10}$
640 vw	640 vw	$\text{P}_4\text{S}_{10}$
680 vw	683 / 684 w	$\text{P}_4\text{S}_{10}$
713 s	715 s	$\text{P}_4\text{S}_{10}$

**Tabelle A.3.7.** Beobachtete Ramanintensitäten von  $[\text{TaCl}_4][\text{PS}_2\text{Cl}_2]$ .

Wellenzahl in $\text{cm}^{-1}$	
Einstrahlrichtung parallel [110]	Einstrahlrichtung parallel [001]
132 ms	137 w
143 vw, sh	149 vw
-	160 w
168 m	174 w
188 vw	194 vs
-	215 vvw, b
225 vvw	230 vvw
236 vw	241 mw
287 vw	292 vw
296 m	300 w
303 m, sh	308 w, sh
326 vvw	330 mw
346 vw	-
359 w	364 w
386 vs	390 vs
437 ms	442 s
440 m, sh	444 ms, sh
481 vvw	485 vvw
551 vw	556 vvw
611 vw	616 w
643 w	647 vw

**Tabelle A.3.8.**Beobachtete Ramanintensitäten von  $\alpha\text{-P}_4\text{Se}_3\text{Br}_2$  und  $\alpha'\text{-P}_4\text{Se}_3\text{I}_2$  [237].

Wellenzahl in $\text{cm}^{-1}$	
$\alpha\text{-P}_4\text{Se}_3\text{Br}_2$	$\alpha'\text{-P}_4\text{Se}_3\text{I}_2$ [237]
103 m	92 m
113 vw	107 w
126 vw	116 m
157 m	148 s
184 m	181 s
225 w, sh	225 w
232 w	232 w
	302 w
323 s	308 vs
340 m, sh	332 w, sh / 335 m
357 vs	354 vs
365 s, sh	359 m, sh
397 w	
443 w	439 w

**Tabelle A.3.9.**Beobachtete Raman- bzw. IR-Intensitäten von P<sub>4</sub>S<sub>9</sub>-I [66, 241, 242, 243, 244].

Wellenzahl in cm <sup>-1</sup>			
eigene Daten, Raman, <i>T</i> = 20 °C P <sub>4</sub> S <sub>9</sub> -I [66, 241],	IR, <i>T</i> = 20 °C P <sub>4</sub> S <sub>9</sub> [243, 244],	IR, <i>T</i> = -261 °C	P <sub>4</sub> S <sub>9</sub> -I [242], Raman, <i>T</i> = 20 °C
116 w			
122 m			124
125 m			124
129 m			
135 vw			
155 w			
161 w			161
177 m			179
182 w, sh			
196 vvs			
199 vs, sh			198
203 s, sh			213
264 m, sh			265
267 m			265
304 vs			304
384 m			384
404 w			
435 vw			
440 vw	440-445 w		443
485 vw, sh			478
491 vw	492 vs	499 s	
545 vw	546 vs	553 s	546
(644 vvw)	650 m, sh		654
673 w			
682 w	677 vs		
688 w	694 vs, sh	711 vs	
699 m			695
710 vw, sh		728 m	709